

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа природных ресурсов
Отделение химической инженерии
Направление подготовки 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»
Профиль «Основные процессы химических производств и химическая кибернетика»

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Математическое моделирование процесса каталитического риформинга

УДК 665.644.4:519.876

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2К4А	Миничева Дарья Александровна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Чузлов Вячеслав Алексеевич	-		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжаккина Татьяна Гавриловна	К.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Немцова Ольга Александровна	-		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Юрьев Егор Михайлович	К.Т.Н.		

Томск – 2018 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ (ООП 18.03.02)

Код результата	Результат обучения	Требования ФГОС ВПО, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P1	Применять базовые математические, естественнонаучные, социально-экономические и специальные знания в профессиональной деятельности	Требования ФГОС (ПК-1,2,3,14,16,17,18), Критерий 5 АИОР (п.1.1)
P2	Применять знания в области энерго- и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии для решения производственных задач	Требования ФГОС (ПК-4,5,9,15 ОК-7), Критерий 5 АИОР (пп.1.1,1.2)
P3	Ставить и решать задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии.	Требования ФГОС (ПК-4,5,8,11 ОК-2,4), Критерий 5 АИОР (пп.1.2)
P4	Проектировать и использовать энерго- и ресурсосберегающее оборудование химической технологии, нефтехимии и биотехнологии	Требования ФГОС (ПК-8,11,23,24), Критерий 5 АИОР (п.1.3)
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области энерго- и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии	Требования ФГОС (ПК-1,4,5,19-22, ОК-7,10), Критерий 5 АИОР (п.1.4)
P6	Осваивать и эксплуатировать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.	Требования ФГОС (ПК-6,7,10,12,13,14,17 ОК-3,4,8), Критерий 5 АИОР (п.1.5)
<i>Общекультурные компетенции</i>		
P7	Демонстрировать знания социальных, этических и культурных аспектов профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-1,2,6-10), Критерий 5 АИОР (пп.2.4,2.5)
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-6,7,8), Критерий 5 АИОР (2.6)
P9	Владеть иностранным языком на уровне, позволяющем разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-11), Критерий 5 АИОР (п.2.2)
P10	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.	Требования ФГОС (ОК-3,4,5,12), Критерий 5 АИОР (пп.1.6, 2.3)

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа природных ресурсов
Отделение химической инженерии
Направление подготовки 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»
Профиль «Основные процессы химических производств и химическая кибернетика»

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
Юрьев Е.М.

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной бакалаврской работы**

В форме:

Бакалаврской работы

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2К4А	Миничевой Дарье Александровне

Тема работы:

Математическое моделирование процесса каталитического риформинга	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	№1489/с от 05.03.2018

Срок сдачи студентом выполненной работы:	06.06.2018
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Объект исследования – установка каталитического риформинга ЛК – 6У ТОО «ПНХЗ» г. Павлодар.</p> <p>Установка предназначена для получения высокооктанового компонента автомобильных бензинов и технического водорода. Водородсодержащий газ (технический водород) используется далее в качестве сырья установки производства водорода или в процессах гидроочистки топлив.</p>
---	---

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов

(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).

- 1 Литературный обзор
- 1.1 Теоретические сведения
- 1.2 Химизм процесса
- 1.3 Относительные скорости реакций каталитического риформинга и их роль в процессе
- 1.4 Катализаторы процесса
- 1.4.1 Биметаллические катализаторы
- 1.4.2 Триметаллические катализаторы
- 1.4.3 Активность и селективность катализатора
- 1.5 Влияние основных параметров на процесс риформинга
- 1.6 Модели риформинга
- 1.6.1 Кинетические модели
- 1.6.2 Модели деактивации катализатора
- 1.7 Конфигурации реактора и классификация процессов
- 1.7.1 Предлагаемые конфигурации реакторов
- 1.7.1.1 Трубный реактор с осевым потоком
- 1.7.1.2 Трубчатый реактор с радиальным потоком
- 1.7.1.3 Радиальный проточный сферический реактор
- 1.7.1.4 Сферический реактор с аксиальным потоком
- 1.7.2 Классификация процессов
- 1.7.2.1 Полурегенераторный каталитический риформинг (SRR)
- 1.7.2.2 Циклический каталитический риформинг
- 1.7.2.3 Непрерывный риформинг с регенерацией катализатора (CCR)
- 2 Объект и методы исследования
- 3 Исследовательская часть
- 4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение
- 4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения
- 4.2 Планирование научно-исследовательских работ
- 4.3 Бюджет научно-технического исследования
- 4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования
- 5 Социальная ответственность
- 5.1 Производственная безопасность
- 5.2 Экологическая безопасность
- 5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях
- 5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность	Доцент, к.э.н, Рыжакина Татьяна Гавриловна
Социальная ответственность	Ассистент, Немцова Ольга Александровна
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	18.02.2018
---	------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Чузлов В.А.	-		18.02.2018

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2К4А	Миничева Дарья Александровна		18.02.2018

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа 2К4А	ФИО Миничевой Дарье Александровне
-----------------------	---

Школа	ИШПР	Отделение	Химическая инженерия
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

<ol style="list-style-type: none"> 1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих 2. Нормы и нормативы расходования ресурсов 3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования 	<p><i>Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах; анкетирование; опрос.</i></p>
---	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<ol style="list-style-type: none"> 1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения 2. Определение возможных альтернатив проведения научных исследований 3. Планирование процесса управления НИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок 4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности 	<p><i>Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта</i></p> <p><i>Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение заинтересованных сторон и их ожиданий.</i></p> <p><i>Составление календарного плана проекта. Определение бюджета НИ</i></p> <p><i>Проведение оценки экономической эффективности исследования каталитической активности УДП железа в синтезе Фишера-Тропша</i></p>
---	---

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

<ol style="list-style-type: none"> 1. Оценка конкурентоспособности технических решений 2. Матрица SWOT 3. График проведения НИ 4. Определение бюджета НИ 5. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ
--

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Татьяна Гавриловна	к.э.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2К4А	Миничева Дарья Александровна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2К4А	Миничевой Дарье Александровне

Школа	ИШПР	Отделение	Химической инженерии
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения</p>	<p>Объект исследования – установка каталитического риформинга.</p> <p>Область применения – нефтеперерабатывающая промышленность.</p>
--	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Производственная безопасность</p> <p>Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства). 	<p>1.1. Вредные факторы:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Повышенный уровень шума; – Недостаточная освещенность рабочей зоны; – Повышенная запыленность и загазованность воздуха рабочей зоны.
---	--

<p>Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); <p>пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).</p>	<p>1.2. Опасные факторы:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Электрический ток; – Опасность термических ожогов; – Опасность взрыва и пожара; – Расположение рабочего места на высоте; – Давление.
<p>2. Экологическая безопасность:</p> <ul style="list-style-type: none"> – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); 	<p><i>Основными загрязнителями атмосферы на производстве являются:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Диоксид азота; – Углерод черный (сажа); – Оксид углерода; – Метан; – Бензапирен. <p><i>Для защиты гидросферы предусмотрено:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Обвалование площадок; – Дренажные емкости для сбора разливов нефтепродуктов; – Сточные воды проходят механическую очистку. <p><i>Защита литосферы осуществляется утилизацией отходов производства, установленным регламентом производства.</i></p>
<p>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий. 	<p><i>Перечень возможных ЧС:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Взрывы, пожары, разгерметизация трубопровода – Протечки в запорно-регулирующей арматуре или в аппаратах; – Сбой системы электроснабжения; – Увеличение содержания нефтепродуктов в подтоварной воде; – Унос нефти на УОГ; – Повышенная вибрация насоса; – Давление на приеме насоса ниже нормы.
<p>Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<ul style="list-style-type: none"> – сокращенная продолжительность рабочего времени – не более 36 часов; – ежегодный дополнительный оплачиваемый отпуск – не менее 7 календарных дней; – повышение оплаты труда – не менее 4% тарифной ставки (оклада).

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Немцова Ольга Александровна	-		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2К4А	Миничева Дарья Александровна		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 114 страниц, 21 рисунок, 36 таблиц, 36 формул, 139 источников.

Ключевые слова: риформинг, катализатор, моделирование, мониторинг, математическая модель.

Объектом исследования данной работы является промышленная установка каталитического риформинга. Цель работы – анализ факторов, влияющих на качество и выход целевого продукта процесса каталитического риформинга, повышение эффективности промышленной установки каталитического риформинга ЛК – 6У ТОО «ПНХЗ» г. Павлодар.

В процессе исследования было изучено влияние технологических параметров на установку каталитического риформинга и подбор оптимального режима ведения процесса.

В результате исследования подобраны оптимальные условия проведения процесса на технологической установке каталитического риформинга.

Область применения: нефтехимическая промышленность.

Экономическая эффективность - в данной работе позволяют без значительных материальных затрат проводить вычислительные эксперименты для каталитического риформинга.

В будущем планируется исследование других важных показателей на работу установки, внедрение программного продукта «Activ», используемого в данной работе, на Российских НПЗ.

Оглавление

Введение.....	13
1 Литературный обзор.....	15
1.1 Теоретические сведения.....	15
1.2 Химизм процесса каталитического риформинга.....	18
1.3 Относительные скорости реакций каталитического риформинга и их роль в процессе.....	20
1.4 Катализаторы процесса.....	21
1.4.1 Биметаллические катализаторы.....	22
1.4.2 Триметаллические катализаторы.....	24
1.4.3 Активность и селективность катализатора.....	25
1.5 Влияние основных параметров на процесс риформинга.....	25
1.6 Модели риформинга.....	27
1.6.1 Кинетическая модель.....	27
1.6.2 Модель деактивации катализатора.....	31
1.7 Конфигурации реактора и классификация процессов.....	33
1.7.1 Предлагаемые конфигурации реакторов.....	33
1.7.1.1 Трубный реактор с осевым потоком.....	34
1.7.1.2. Трубчатый реактор с радиальным потоком.....	38
1.7.1.3 Радиальный проточный сферический реактор.....	39
1.7.1.4 Сферический реактор с аксиальным потоком.....	40
1.7.2 Классификация процессов.....	41
1.7.2.1 Полурегенераторный каталитический риформинг (SRR).....	42
1.7.2.2 Циклический каталитический риформинг.....	42
1.7.2.3 Непрерывный риформинг с регенерацией катализатора (CCR).....	43
2 Объект и методы исследования.....	47
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	51
4.1. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	51

4.1.1	Потенциальные потребители результатов исследования	52
4.1.2	Анализ конкурентных технических решений	53
4.1.3	SWOT-анализ	54
4.2	Планирование научно-исследовательских работ.....	56
4.2.1	Определение трудоемкости выполнения работ	57
4.3	Бюджет научно-технического исследования.....	60
4.3.1	Расчет материальных затрат научно-технического исследования.....	60
4.3.2	Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ.....	61
4.3.3	Расчет заработной платы	62
4.3.4	Расчет дополнительной заработной платы	64
4.3.5	Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)	64
4.3.6	Накладные расходы.....	65
4.3.7	Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта....	65
4.4	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	66
5	Социальная ответственность	69
5.1	Производственная безопасность	70
5.1.1	Анализ вредных факторов	71
5.1.2	Анализ опасных факторов	74
5.2	Экологическая безопасность.....	78
5.3	Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	80
5.4	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	83
	Заключение	85
	Список использованных источников	87
	Приложение А	98
	Приложение Б.....	100

Введение

Большинство промышленных реакторов и технологических схем для термических и каталитических процессов нефтегазопереработки были спроектированы и построены в середине 20-го века.

Основные задачи, стоящие перед нефтеперерабатывающей промышленностью - это расширить ассортимент и улучшить качество нефтепродуктов, а также увеличить объем их производства. Увеличение доли переработки серы и высокой серы, а последние годы также высокопарафиновых масел потребовало изменения и в технологии нефтепереработки сырья.

Вторичные и особенно каталитические процессы стали очень важными. Производство топлива, отвечающего последним стандартам качества, не может обойтись без использования таких процессов, как каталитический крекинг, каталитический риформинг, гидроочистка и т.д. Также одним их основных способов интенсификации уже действующих производств, является использование новых, высокотехнологичных катализаторов.

Одним из вариантов внедрения новых технологий в переработку является создание и использование математических моделей для различных процессов. Математическое моделирование позволяет выбрать оптимальные технологические решения, которые в максимальной степени используют преимущества катализаторов.

Каталитический риформинг - современный, широко используемый способ получения высокооктановых бензинов из низкооктана. Также он необходим для получения ароматических углеводородов. Важной особенностью процесса является то, что он происходит в среде водорода; его избыток удаляется из системы. Этот водород намного дешевле, чем специально полученный, и он используется в процессах гидрогенизации нефтепереработки.

Актуальность данной работы заключается в расчете и исследовании различных факторов, влияющих на качество и выход целевого продукта каталитического риформинга, путем использования моделирующей компьютерной системы, позволяющей без значительных материальных и временных затрат проводить вычислительный эксперимент.

Целью работы анализ факторов, влияющих на качество и выход целевого продукта процесса, повышение эффективности промышленной установки каталитического риформинга ЛК – 6У ТОО «ПНХЗ» г. Павлодар.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение методики расчета работы установки риформинга с использованием математической компьютерной системы «Activ», основанной на нестационарной кинетической модели;
- оценка степени влияния изменения технологических параметров и состава входного сырья на эксплуатационные характеристики установки в целом;
- Мониторинг посредством анализа сводных таблиц, построения графиков и выдачей практических рекомендаций о повышении процесса риформинга.

Применяемый в ходе расчетов метод математического моделирования позволяет решить выше перечисленные задачи и подобрать оптимальные условия проведения процесса на технологической установке каталитического риформинга

1 Литературный обзор

1.1 Теоретические сведения

Одним из ключевых процессов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности является каталитический риформинг, который широко используется для преобразования низкооктановых углеводородов нефти в более ценные высокооктановые бензиновые компоненты без изменения диапазона температур кипения [1,2]. Нафта представляет собой фракцию нефти, обычно составляет 15-30% сырой нефти по массе и кипит между 30 °С и 200 °С. Эта сложная смесь состоит из молекул углеводородов с 5-12 атомами углерода, в основном включающих парафины, олефины, нафтены и ароматические соединения. Существуют также другие компоненты, такие как сера, азот, кислород, вода, соль и ряд металлических компонентов, таких как ванадий, никель и натрий [3].

Кроме того, полученный риформат включает ценные ароматические соединения, такие как бензол, толуол и ксилолы (ВТХ), которые являются очень важными нефтехимическими материалами. Водород является ценным побочным продуктом этого процесса, который на большинстве нефтеперерабатывающих заводов используется для гидрокрекинга, гидроочистки и других процессов, связанных с потреблением водорода. Следует также отметить, что в соответствии с проблемами, вызванными энергетическим кризисом и глобальным потеплением, водород имеет потенциал для революционизирования транспорта и, возможно, всей нашей энергетической системы [4,5].

Основными целями риформинга являются:

- повышение октанового числа бензинов с целью получения неэтилированного высокооктанового бензина (таблица 1)
- получение ароматических углеводородов (аренов)
- получение ВСГ для процессов гидроочистки, гидрокрекинга, изомеризации и т. д.

Таблица 1 – Октановые числа ароматических углеводородов [6]

Углеводород	исследовательское	моторное	дорожное
Бензол ($T_{\text{кип}} = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$)	106	88	97
Толуол ($T_{\text{кип}} = 111 \text{ }^{\circ}\text{C}$)	112	98	105
пара-Ксилол ($T_{\text{кип}} = 138 \text{ }^{\circ}\text{C}$)	120	98	109

мета-Ксилол($T_{\text{кип}} = 139\text{ }^{\circ}\text{C}$)	120	99	109,5
орто-Ксилол ($T_{\text{кип}} = 144\text{ }^{\circ}\text{C}$)	105	87	96
Этилбензол ($T_{\text{кип}} = 136\text{ }^{\circ}\text{C}$)	114	91	102,5
Сумма ароматики C9	117	98	107,5
Сумма ароматики C10	110	92	101

Сырьем для каталитического риформинга служат бензиновые фракции прямой перегонки: широкая фракция 85—180°С для получения высокооктанового бензина, фракции 62—85°С, 85—115°С и 115—150°С для получения бензола, толуола и ксилолов соответственно. Иногда к прямогонной широкой бензиновой фракции добавляют низкооктановые бензины коксования, термического крекинга. Сера, содержащаяся в сырье, вызывает отравление (деактивацию) катализатора, поэтому платформингу обычно предшествует гидроочистка сырья. Минимальная степень дезактивации катализатора достигается при использовании сырья, содержащего 0,01% (масс.) серы [6].

Многие исследователи изучили различные аспекты процесса каталитического риформинга. Эти исследования в основном были сосредоточены на трех важных вопросах:

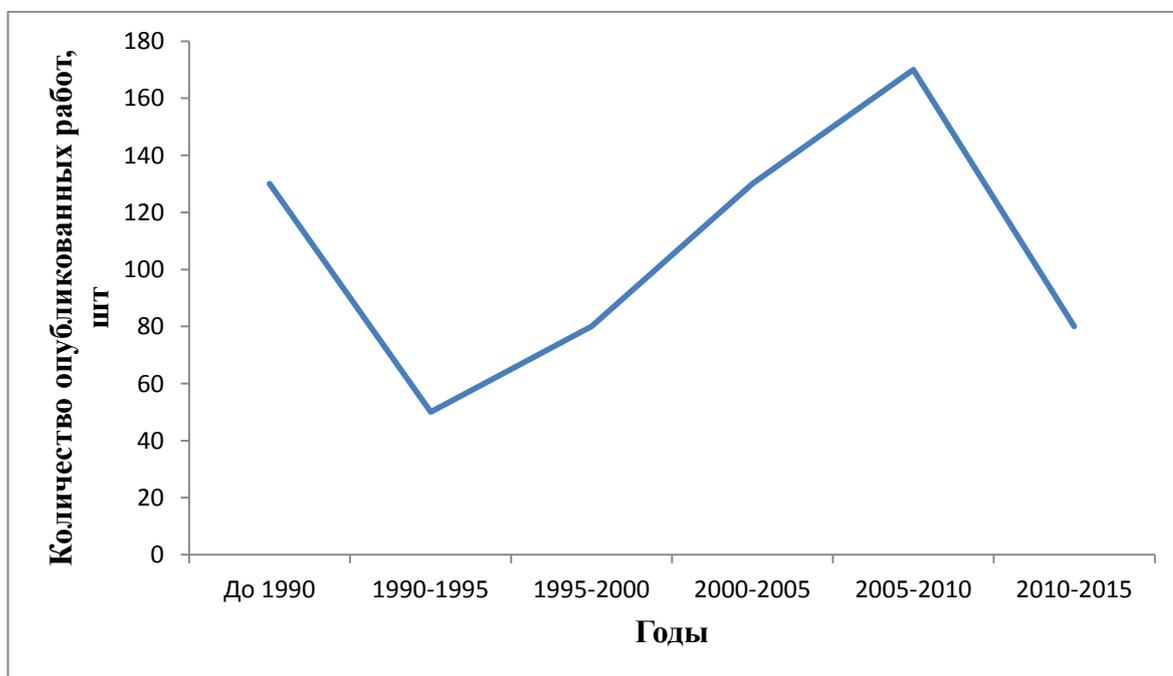
1. Изобретать и исследовать новые катализаторы с лучшей селективностью, стабильностью и производительностью, а также более низкой дезактивацией.
2. Изучение природы реакций каталитического риформинга и выявление подходящих моделей кинетики и дезактивации.
3. Предложить конфигурацию реактора и режим работы с более высоким выходом и улучшенными эксплуатационными условиями.

Совокупность этих категорий в выполненных исследованиях с 1949 года по настоящее время показана на рисунке 1.



Рисунок 1 – Процент выполненных исследований разных категорий с 1949 года по настоящее время

Кроме того, общее количество существующей литературы и процент вышеупомянутых классов в разные годы показаны на рисунках 2 под буквами а) и б) соответственно, чтобы показать распределение публикаций в полном объеме.



а)

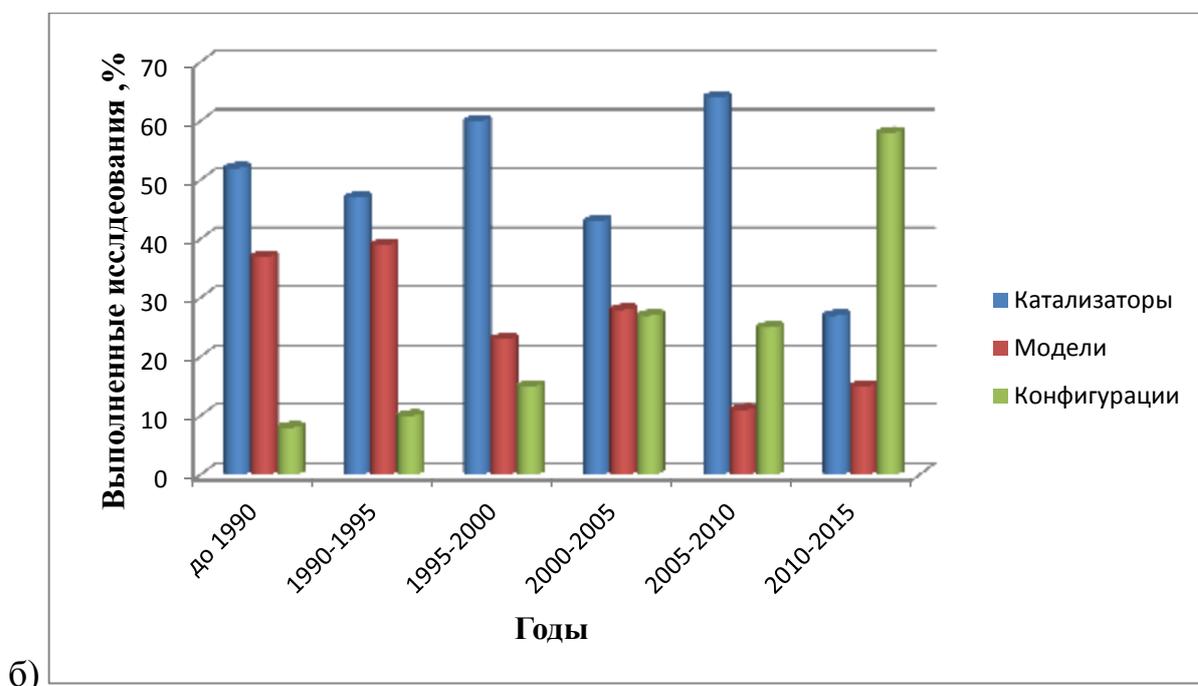


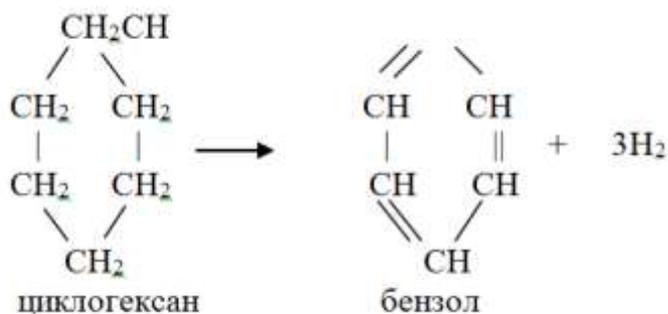
Рисунок 2 – (а) Общее количество опубликованных работ в разные годы, (б) разница между выполненными исследованиями разных классов во времени

1.2 Химизм процесса каталитического риформинга

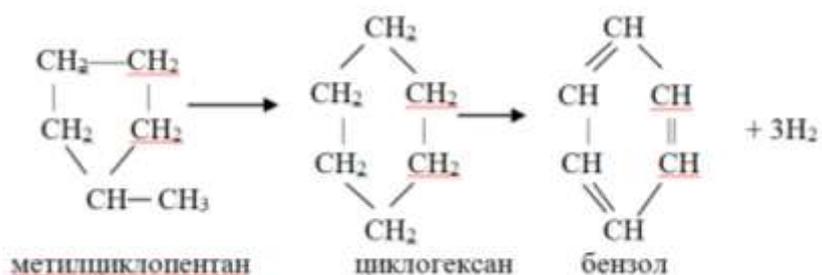
Процесс каталитического риформинга направлен на повышение детонационной стойкости прямогонных бензинов.

Основой процесса является ароматизация бензинов, осуществляемая за счет дегидрогенизации шестичленных нафтенов и дегидроциклизации парафинов [6].

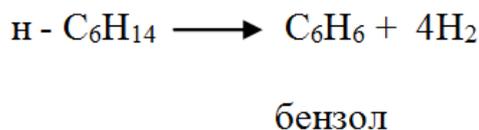
1. Дегидрогенизация шестичленных нафтенов [6]:



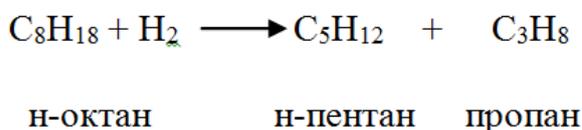
2. Дегидроизомеризация пятичленных нафтенов [6]:



3. Дегидроциклизация парафинов [6]:



4. Гидрокрекинг парафинов [7]:



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

В результате указанных реакций в сырье увеличивается количество ароматических углеводородов.

Реакции дегидридогенизации, дегидроциклизации, дегидроизомеризации эндотермичны, протекают с отрицательным тепловым эффектом.

Реакции гидрокрекинга идут с выделением тепла, частично компенсируя затрату тепла на основные реакции ароматизации. Суммарно отрицательный тепловой эффект реакций каталитического риформинга равен 250-520 кДж на 1 кг сырья. В связи с этим необходим подогрев не только исходного сырья, но и продуктов его частичного превращения.

Степень протекания каждой реакции зависит от природы катализатора, состава сырья и условий проведения процесса [7].

Все указанные реакции могут происходить при следующих параметрах работы:

- а) температура в зоне реакции, °С - 480-530;
- б) давление на выходе из третьего реактора, кг/см² - 20-30;
- в) кратность циркуляции ВСГ, нм³/м³ - 1200-1500;
- г) катализатор – полиметаллический - RG-682;

д) срок службы катализатора – 7-10 лет.

1.3 Относительные скорости реакций каталитического риформинга и их роль в процессе

Химия каталитического риформинга предопределяется свойствами применяемых катализаторов:

- 1) наличием у катализаторов двух функций - металлической и кислотной,
- 2) независимостью действия этих функций [8].

Ряд важнейших реакций каталитического риформинга протекает по бифункциональному механизму, в соответствии с которым отдельные стадии одной и той же реакции идут на металлических или кислотных центрах. Металл катализирует реакции дегидрирования парафинов и олефинов, циклопарафинов в циклоолефины и шестичленных нафтенов в ароматические углеводороды. Непредельные углеводороды (продукты изомеризации и гидрокрекинга), мигрирующие с кислотных центров на металлические, подвергаются на них гидрированию.

На кислотной функции, осуществляемой носителем, происходит изомеризация олефинов, их циклизация и гидрокрекинг, а также превращение пятичленных циклоолефинов в шестичленные. Все эти реакции протекают по карбокатионному механизму [8]. Таким образом олефины и циклоолефины являются важнейшими промежуточными продуктами реакции.

Согласно схеме реакций риформинга на рисунке 3, реакции, представленные параллельно оси абсцисс, протекают на кислотных центрах, а изображенные параллельно оси ординат - на металлических центрах.

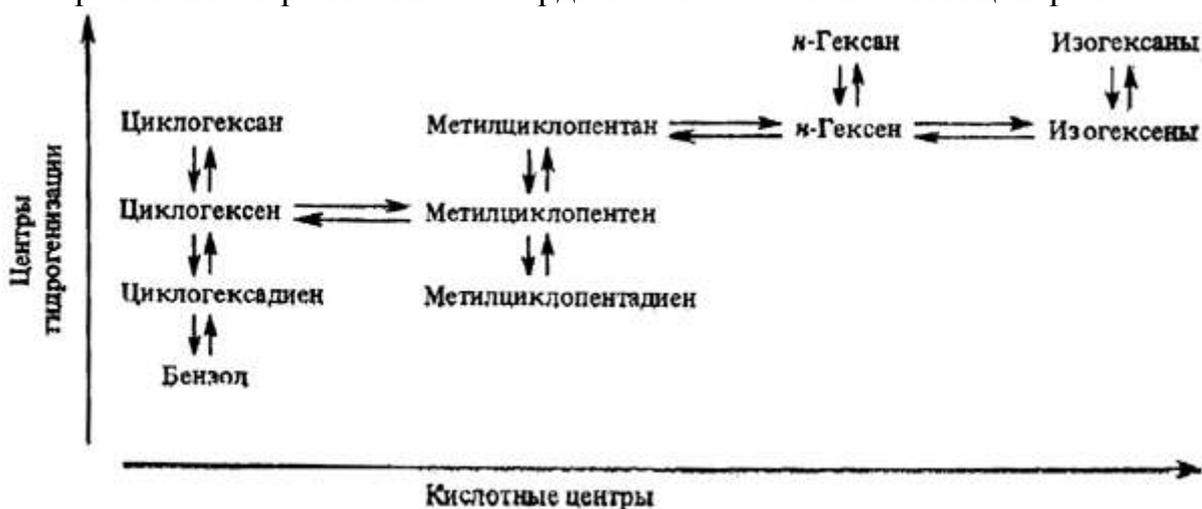


Рисунок 3 – Схема реакций каталитического риформинга [8]

Схема достаточно хорошо выражает ход бифункциональных реакций риформинга, однако она не учитывает в полной мере независимость действия

металлической и кислотной функций катализатора и, следовательно возможность протекания всех стадий одной и той же реакции на металлических или кислотных центрах. Такое исключение делается только для реакции дегидрирования шестичленных нафтенных, которая полностью протекает на металлических центрах. Однако реакциям дегидроциклизации парафинов проходит не только по бифункциональному механизму, но и монофункционально - на металле. Гидрогенолиз парафинов также протекает на металлических центрах. С другой стороны, кислотная функция катализирует размыкание кольца пятичленных нафтенных [8]. Должны быть приняты во внимание также реакции изомеризации и гидродеалкилирования ароматических углеводородов, имеющих немаловажное значение.

С наибольшей скоростью протекают реакции, дегидрирования шестичленных нафтенных в ароматические углеводороды, что приводит к быстрому установлению равновесия. Реакции изомеризации пятичленных нафтенных в шестичленные, а также парафинов проходят тоже с достаточно большими скоростями. К числу наиболее медленно протекающих реакций относятся реакции дегидроциклизации парафинов. Основной путь повышения как скорости, так и селективности реакций дегидроциклизации заключается в снижении давления.

Тепловые эффекты основных реакций в кДж на моль сырья на кубический метр поглощенного водорода риформинга представлены ниже в таблице 2.

Таблица 2 – Тепловые эффекты реакций [9]

Тип реакции	Тепловой эффект
Дегидрирование нафтенных	+221
Изомеризация парафиновых	-4,6
Изомеризация нафтенных	-15,6
Гидрокрекинг нафтенных	-43,9
Гидрокрекинг парафиновых	-56,4
Дегидроциклизация парафиновых	+260

1.4 Катализаторы процесса

Катализатор риформинга представляет собой бифункциональный катализатор, состоящий из металлической части, главным образом платины, и кислотной части, обычно хлоридно-глиноземной. Металлическая часть катализирует реакции гидрирования и дегидрирования, а кислотная способствует реакциям изомеризации и циклизации [10-12]. Для достижения оптимальной производительности катализатора риформинга необходим достаточный баланс между этими функциями.

Повышение стабильности и селективности катализатора, а также снижение дезактивации катализатора является жизненно важной задачей для повышения эффективности и выхода процесса. Эта практика может быть достигнута путем модификации как кислоты, так и функции металла. Добавление компонентов к кислотной функции, такой как хлорид, изменяет прочность и количество кислотных центров носителя. Повышенная кислотная прочность увеличивает катализируемую кислотой скорость коксования и крекинга. Хотя чрезмерное количество хлора увеличивало бы реакции гидрокрекинга, также увеличивались осадки углерода [13]. Модификация функции металла может быть достигнута путем добавления вторичного или тройного металлического компонента к Pt, который суммируется здесь.

Промышленные катализаторы процесса риформинга подразделяются на следующие группы:

- монометаллические;
- полиметаллические [9].

Монометаллические катализаторы представляют собой платину, нанесенную на оксид алюминия, промотированную галогенами.

Полиметаллические катализаторы наряду с платиной содержат еще один или несколько других металлов. Для таких катализаторов характерна более высокая стабильность в реакционном периоде, что обеспечивает возможность получения более высоких выходов высокооктановых компонентов бензина.

Катализаторы риформинга являются бифункциональными:

- а) активный носитель (оксид алюминия, алюмосиликат) катализирует реакции изомеризации, гидрокрекинга, насыщения;
- б) платина, диспергированная на поверхности носителя, обладающая гидрирующими-дегидрирующими свойствами.

Полиметаллические катализаторы обладают следующими преимуществами:

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

Эксплуатация полиметаллических катализаторов требует высокого уровня технологии: необходима более глубокая гидроочистка сырья, более четкое регулирование содержания хлора на катализаторе [9].

1.4.1 Биметаллические катализаторы

Первая композиция катализатора, которая была введена в 1949 г. UOP, состояла из монометаллической платины, нанесенной на хлорид оксида алюминия (Pt / Al₂O₃-Cl) [14,15]. Чтобы замедлить коксование такого типа катализатора, использовались высокие давления водорода, которые термодинамически не благоприятны. Разработка биметаллических

катализаторов позволила значительно увеличить этот избыток водорода и улучшить каталитическую эффективность металла [16-20]. Некоторые из добавленных металлов имеют свои каталитические свойства (Ir, Rh, Re), в то время как другие, такие как Sn, Ge, каталитически неактивны. Добавление второго металла к Pt было начато в 1968 году путем добавления Re к металлофункции [21], что способствовало уменьшению скорости дезактивации катализатора и улучшению каталитических свойств, таких как поглощение водорода и повышение ароматических выходов [22,23]. В 1969 году был исследован эффект добавления Sn к металлической функции. Добавление олова предотвращает осаждение кокса на частицы металла Pt и носитель, а также повышает селективность по ароматическим соединениям и стабильность Pt / Al₂O₃. Катализаторы Pt-Sn легко регенерируют, поэтому они используются в системах, в которых катализатор непрерывно регенерируется [24]. Добавление германия к монометаллическим платинам, поддерживаемым катализаторами, изучалось в 1971 году [25]. Эта практика способствует улучшению селективности и стабильности катализатора, а также повышению тиорезистентности платины в условиях реакции. В 1976 году было добавлено дополнение Ir и In [26, 27].

Катализаторы Pt-Ir имели сильную гидрогенолитическую способность и сульфидные предварительные обработки должны были быть включены в промышленную практику для предотвращения опасного экзотермического побега, вызванного массивным расщеплением связей C-C исходного сырья на ранних стадиях реакции [28]. Индий улучшает устойчивость к дезактивации путем образования кокса и повышает соотношение ароматизации / крекинга реакции риформинга и увеличивает производство бензина [29,30].

Вторичные металлы имеют разные свойства. Например, рений и иридий являются активными металлами для реакций гидрогенолиза, поэтому катализаторы Pt-Re / Al₂O₃ и Pt-Ir / Al₂O₃ обычно сульфидируют *in situ* во время коммерческой практики, чтобы пассивировать свою первоначальную гиперактивность для экзотермических реакций деметилирования. Напротив, катализаторы Pt-Ge / Al₂O₃ и Pt-Sn / Al₂O₃ не являются сульфидированными, поскольку германий и олово являются неактивными металлами для реакций риформинга нефти. Поэтому катализаторы Pt-Ge и Pt-Sn являются хорошими кандидатами для использования в новых процессах риформинга низкого давления нефти, использующих непрерывную регенерацию катализатора, поскольку эти катализаторы не требуют сложных процедур активации [31].

Добавление альтернативного компонента к функции металла приводит к различным эффектам, таким как:

- изменение электронного состояния металла,
- изменение геометрии соседних кластеров атомов Pt,
- изменяя окончательный размер частиц Pt.

Эти элементы влияют на кинетику реакции гидрирования и дегидрирования и регулируют эффективный размер кластеров Pt, что способствует лучшей селективности, стабильности и активности катализатора [32-35].

1.4.2 Триметаллические катализаторы

Чтобы улучшить работу катализаторов, к биметаллическому катализатору добавлен третий металл. По нашим сведениям, первая попытка подготовки трех металлических катализаторов для процесса риформинга нефти была в 1982 году, когда Ge был добавлен к катализатору Pt-Re / Al₂O₃ [36].

Ge дополнительно модифицировал свойства металла и кислотные функции биметаллических катализаторов. Модификация кислотности обусловлена осаждением части Ge на носитель. Ge также добавляли к катализатору Pt-Ir / Al₂O₃. Исследования показали, что осадки Ge дают большую модификацию металлической функции катализаторов Pt-Ir-Ge по сравнению с Pt-Re-Ge [13]. В обоих случаях наблюдается сильное ингибирование дегидрирующей и гидрогенолитической активности при добавлении Ge. Ge также модифицирует кислотность исходных катализаторов Pt-Re и Pt-Ir.

Добавление олова к биметаллическому Pt-Ir повышает стабильность катализаторов, а также селективность по отношению к толуолу. Исследования показали, что тот же выход толуола получается с катализаторами Pt-Sn / Al₂O₃ и Pt-Ir-Sn / Al₂O₃ после 65 часов реакции, но в случае триметаллического катализатора требуется меньшее количество олова [37].

В случае триметаллического катализатора Pt-Re-Sn добавление Sn к Pt-Re уменьшает гидрогенолитическую активность и увеличивает как активность изомеризации, так и стабильность [38]. Лучшим катализатором является тот, у которого 0,1% Sn. Добавление катализаторов Sn к Pt-Re также снижает соотношение бензола / i-C₇ риформинга, что является важной проблемой с экологической точки зрения. Кроме того, использование катализатора Pt-Re-Sn в процессе риформинга нефти будет способствовать устранению сложных сульфидирующих предварительных обработок [39].

Было также запатентовано применение других триметаллических катализаторов, таких как Pt-Re-Ir / Al₂O₃ и Pt-Sn-In / Al₂O₃ в процессе риформинга каталитической нефти, которые можно найти в соответствующих работах [40-42].

Эволюция двух и трех металлических катализаторов для процесса риформинга нефти представлена в таблице 3.

Таблица 3 – Эволюция двух и трех металлических катализаторов процесса каталитического риформинга

Катализатор	Год	Фамилия исследователя	Справка
Pt/Al ₂ O ₃ -Cl	1949	Haensel	[16,17]
Pt-Re/Al ₂ O ₃ -Cl	1968	Kluksdahl	[23]

Pt-Sn/Al ₂ O ₃	1969	Raffinage	[26]
Pt-Ge/Al ₂ O ₃	1971	McCallister и др.	[34]
Pt-Ir/Al ₂ O ₃	1976	Sinfelt	[35]
Pt-In/Al ₂ O ₃	1976	Antos	[36]
Pt-Re-Ge/Al ₂ O ₃	1982	Antos	[36]
Pt-Re-Ir/Al ₂ O ₃	1985	Kresge и др.	[39]
Pt-Ir-Sn/Al ₂ O ₃	1993	Baird и др.	[42]
Pt-Sn-In/Al ₂ O ₃	2000	Bogdan	[40]

Добавление цеолита в катализатор риформинга также является потенциальным способом улучшения активности катализатора и стабильности и улучшения характеристик риформинга [43-46].

1.4.3 Активность и селективность катализатора

Определение активности и селективности катализатора заключается в испытании их в процессе каталитического риформинга гидроочищенной бензиновой фракции при различных температурных режимах, стабилизации нестабильного катализата в лабораторных условиях, определении массовой доли ароматических углеводородов, построении графика зависимости массовой доли в % стабильного бензина от температуры [9].

Активность катализатора - массовая доля ароматических углеводородов в дебутанизованном бензине, полученная при проведении опыта при 490 °С. Селективность катализатора - выход дебутанизованного катализата с массовой долей ароматических углеводородов не более 70 %, который может быть получен на данном образце катализатора.

Катализаторы риформинга должны обладать высокой активностью в реакциях ароматизации; достаточной активностью в реакциях изомеризации парафинов; умеренной или низкой активностью в реакциях гидрокрекинга; высокой селективностью (показателем которой может служить выход риформата при заданном октановом числе или заданном выходе ароматических углеводородов); высокой активностью гидрирования продуктов уплотнения; термической устойчивостью и возможностью восстановления активности путем регенерации непосредственно в реакторах; устойчивостью к действию сернистых и азотистых соединений, кислорода, влаги, солей тяжелых металлов и других примесей; стабильностью (способностью сохранять первоначальную активность в течение продолжительного срока работы); невысокой стоимостью [9].

1.5 Влияние основных параметров на процесс риформинга

а) Температура

Температура является основным регулируемым параметром процесса каталитического риформинга.

Повышение температуры процесса приводит к увеличению скорости всех, протекающих в процессе риформинга, реакций превращения углеводородов.

Увеличение скорости реакций ароматизации нафтеновых и парафиновых углеводородов приводит к увеличению концентрации ароматических углеводородов в жидком продукте - катализате, и как следствие этого - к повышению октанового числа жидкого продукта.

Однако повышение температуры процесса ведет к ускорению побочных реакций, способствующих закоксовыванию катализатора и его дезактивации. Соответственно снижается межрегенерационный период работы катализатора [9].

б) Давление

Снижение давления в системе риформинга приводит к увеличению выхода водорода. Подобный результат объясняется возрастанием интенсивности протекания реакций ароматизации с понижением давления. Соответственно, увеличивается выход ароматических углеводородов. С другой стороны уменьшаются скорости реакций гидрокрекинга, а значит расход водорода, связанный с их протеканием. Так при снижении давления уменьшаются выходы углеводородов C_1-C_5 , которые являются продуктами гидрокрекинга сырья [9].

Степень превращения компонентов сырья - гексанов, гептанов, метилциклопентанов - мало зависит от применяемого давления. Не меняется при этом и скорость изомеризации гексанов и гептанов. Однако, снижение давления ведет за собой коренное изменение основных направлений превращений углеводородов. Повышается селективность реакций дегидроизомеризации метилциклопентанов и дегидроциклизации парафиновых углеводородов в ароматические углеводороды, что позволяет не только повысить выход ароматических углеводородов, но и увеличить выход высокооктановых компонентов бензина [9].

С понижением давления растет количество кокса, отлагающегося на катализаторе, в связи с чем увеличивается скорость его дезактивации. Однако использование современных высокостабильных катализаторов позволяет свести коксообразование к минимуму.

В данном случае давление на выходе из третьего реактора составляет 2,25-2,94 МПа (22,0-30,0 кгс/см²) изб..

в) Объемная скорость подачи сырья

Объемная скорость подачи сырья характеризует загрузку системы сырьем. Увеличение объемной скорости подачи сырья приводит к увеличению выхода жидкого продукта при одновременном снижении выхода ароматических углеводородов, что снижает октановое число катализата [9].

При низкой объемной скорости может наблюдаться неравномерность распределения парогазовой смеси через слой катализатора и связанное с этим

усиленное коксообразование. Поэтому работать при объемной скорости подачи сырья ниже $0,75 \text{ час}^{-1}$ не рекомендуется.

г) Кратность циркуляции водородсодержащего газа

Этот показатель практически не оказывает влияния на протекание реакций превращения углеводородов в процессе каталитического риформинга.

Вместе с тем, изменение соотношения водород: сырье существенно влияет на стабильность работы катализатора риформинга. Снижение кратности циркуляции увеличивает скорость дезактивации катализатора вследствие накопления кокса. Дальнейшее снижение этого соотношения приводит к резкому падению активности катализатора [9].

В зависимости от качества сырья, заданной производительности, активности катализатора и необходимой глубины превращения сырья устанавливают практическую кратность циркуляции в пределах $1200-1800 \text{ нм}^3$ на 1 м^3 сырья в час при содержании водорода в водородсодержащем газе не менее 65% (об.).

д) Качество сырья

В процессе каталитического риформинга фракционный состав сырья играет очень большую роль. Пределы выкипания сырья влияют как на показатель процесса (октановое число и выход риформата), так и на скорость накопления кокса на катализаторе.

Переработка фракции с температурой начала кипения ниже 85°C и фракции с температурой конца кипения выше 180°C нецелесообразна, т.к. в первом случае увеличивается газообразование, а второй случай ведет к закоксовыванию катализатора. Поэтому целесообразно подвергать риформингу фракции бензина, выкипающие в пределах $85-180^\circ\text{C}$ [9].

Содержание серы в сырье должно быть минимальным (не более 1 ppm). Особенно чувствительны к сере полиметаллические катализаторы. Ограничивается также содержание азота (до 0,5 ppm) и влаги (15-25ppm) [9].

1.6 Модели риформинга

1.6.1 Кинетическая модель

Нафта - очень сложная смесь углеводородов. Анализ типичного питания нафты показал, что в этой углеводородной смеси присутствует более 300 компонентов [47]. Различные реакции происходят между этими компонентами, в том числе дегидрированием и дегидроизомеризацией нафтенов в ароматические углеводороды, дегидрирование парафинов до олефинов, дегидроциклизации парафинов и олефинов в ароматические углеводороды, изомеризации или гидроизомеризации в изопарафинов, изомеризации алкилциклопентанов и замещенных ароматических соединений и гидрокрекинга парафинов и нафтенов, чтобы понизить углеводородов [48,49].

Рассмотрение всех этих компонентов и их соответствующих реакций в кинетической модели является сложной задачей [50,51].

Таким образом, были представлены «сосредоточенные» модели, в которых большое количество химических компонентов классифицировано на меньший набор кинетических комков. В этой связи первая значительная попытка моделирования системы реформирования была сделана Смитом в 1959 году [52]. Его модель состоит из трех основных компонентов, включая парафины, нафтены и ароматические соединения (ПНА), которые подвергаются четырем реакциям. В этой модели, которая, вероятно, является самой простой моделью, каждый класс углеводородов рассматривается как один компонент со средними свойствами этого класса. После его модели другие исследователи представили более сложные модели с большим количеством компонентов и реакций. Эволюция числа сосредоточенных компонентов и количество реакций, рассматриваемых в кинетике риформинга каталитической нефти, приведена в таблице 4.

Таблица 4 - Эволюция в количестве включенных в модель компонентов и реакций, рассматриваемых в кинетике каталитического риформинга

Количество компонентов	Количество реакций	Год	Фамилия исследователя	Справка
3	4	1959	Smith	[52]
31	78	1980	Jenkins и др.	[53]
28	81	1987	Froment	[54]
22	40	1994	Saxena и др.	[61]
35	36	1997	Taskar и др.	[55]
26	15	1997	Vathi и др.	[62]
26	48	1997	Padmavathi и др.	[63]
24	71	2000	Ancheyta и др.	[49]
17	17	2004	Hu и др.	[56]
21	51	2004	Hu и др.	[65]
20	31	2006	Weifeng и др.	[57]
18	17	2006	Weifeng и др.	[58]
17	15	2009	Arani и др.	[59]
27	52	2010	Hongjun и др.	[60]
38	86	2012	Wang и др.	[64]

В 1959 Крэн и др. исследовали присутствие различных углеводородов [66]. Эта модель состоит из реакционной сети из двадцати различных компонентов, содержащей углеводороды от C6 до C10. Он также признал разницу между парафинами, нафтенами и ароматическими веществами в каждой группе углеродных чисел. Хеннингсен и Бундгаард-Нильсон уточнили модель Крэна в 1970 году [67]. Он также сообщил о частотных факторах и

значениях энергии активации различных реакций риформинга лигроина C8 и показал, что существует линейная зависимость между активностью катализатора и температурой входа в реактор.

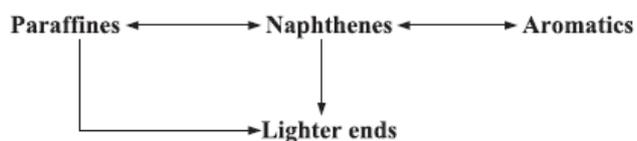
Майкл Рэмейдж и др. изучали природу каталитического риформинга и представили подробную полную модель с учетом нафтенов, парафинов и ароматических углеводородов [68,69]. В 1980 и 1987 годах они описали различные конкретные реакционноспособные сырье в его модели, и рассмотрели дезактивацию катализатора из-за образования кокса, которые модифицировали кинетику процесса. Несмотря на то, что они опубликовали подробную кинетическую модель, основанную на обширных исследованиях промышленного реактора-экспериментального завода, в их модели были рассмотрены только малые диапазоны углеводородов C6-C8.

В 2003 г. Мохаммед Реза Рахимпур рассматривал C6-C9-углеводороды для имитации каталитической установки риформинга [70]. Была построена и настроена сеть реакций риформинга с использованием программного обеспечения Kinetic Model Editor (КМЕ) в 2008 году.

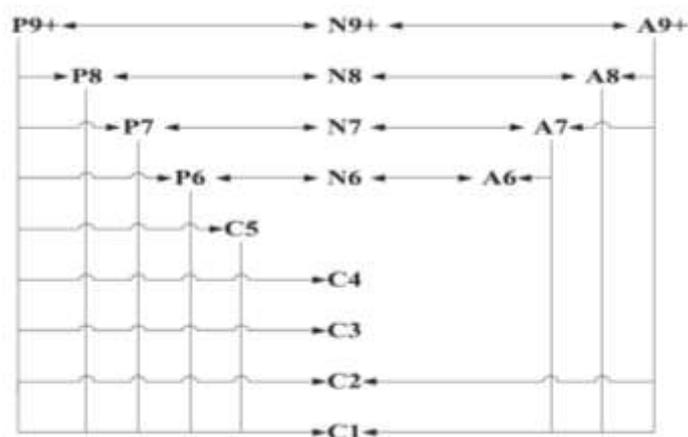
Он также улучшил набор инструментов (КМТ) и разработал редактор кинетической модели (КМЕ), который представляет собой сквозное решение процесса кинетического моделирования, включая автоматическое моделирование исходного сырья, построение реактивной сети, оценку кинетической скорости, программирование модели, конфигурации системы процессов, настройки модели, компиляции, моделирование и анализ результатов.

В 2009 году Сотело Бояс и Гилберт Фромент рассматривали равновесия гидрирования и дегидрирования в своей модели. Они разработали полуэмпирическую кинетическую модель каталитического риформинга и рассмотрели наиболее важные реакции процесса каталитического риформинга в их кинетической модели в 2009 году [71].

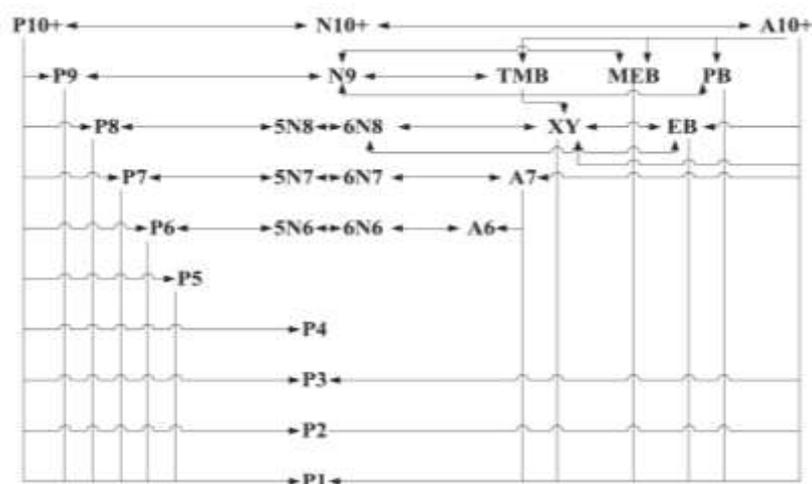
В 2011 году Мигель Родригес и Жорж Анхейта модифицировали модель Крэна и предложили модель, в которой простота моделей, основанных на комбинации, сочетается со сложностью самой передовой модели [48]. Представленные реакционные сети некоторых из всех этих исследований проиллюстрированы на рисунке 5.



Smith (1959) [52]



Hu и др. (2004) [56]



Hongjun и др. (2010) [60]

Рисунок 4 – Примеры некоторых реакционных сетей, представленных для реакций каталитического риформинга

Многие другие попытки также выполняются в этой области, которые можно найти в соответствующих ссылках. Следует заметить, что простая модель с несколькими компонентами не может представить желаемую ситуацию, тем не менее выбор сложной модели нерентабелен, потому что для определения параметров модели требуется огромное количество экспериментальной информации, которая является временной и трудоемкой задачей. Таким образом, подходящей моделью является та, которая, несмотря на простоту, может правильно предсказать ситуацию.

1.6.2 Модель деактивации катализатора

Выход каталитического процесса риформинга сильно зависит от свойств катализатора. Во время работы катализатор подвергается физико-химическим изменениям, что способствует снижению активности для более качественного выделения ароматических углеводородов. Причины дезактивации катализатора можно отнести к четырем основным группам [72,73]:

- Отравление вследствие хемосорбции какой-либо примеси (например, тяжелых металлов).
- Эрозия и поломка.
- Гидротермальное старение, то есть потеря площади поверхности (металлическая область и опорная поверхность).
- Отложение кокса.

Первые три причины необратимы, в то время как четвертая является обратимой, и осаждение кокса можно удалить из катализатора. В процессе риформинга образование кокса является наиболее важной причиной дезактивации катализатора [74]. Хотя кокс образуется как в кислотных, так и в металлических местах, было продемонстрировано, что основная фракция кокса осаждается на кислотных участках [75,76]. Прогнозирование образования кокса является очень сложной задачей, поскольку это явление зависит от различных параметров, таких как условия эксплуатации, состав масла и свойства катализатора [77]. Условия эксплуатации сильно влияют на образование кокса. Этот параметр в основном включает парциальное давление водорода и углеводорода, время в потоке, поток подачи газойля и температуру реакции. Влияние этих факторов на образование кокса в коммерческом процессе было описано несколькими авторами.

Абдула Бишара исследовал влияние условий работы на дезактивацию катализатора, а также выход и качество риформинга для риформинга нефти над промышленным катализатором биметаллического риформинга [78]. В их исследовании выход ароматических соединений показал максимум в диапазоне давлений 7-10 бар, в то время как осаждение углерода уменьшалось с увеличением давления.

Повышение температуры привело к увеличению выхода ароматических соединений за счет риформинга. Водород: углеводородные соотношения (H_2 / HC) в диапазоне 7-12,7 не проявляли какого-либо выраженного влияния на выход риформинга или ароматических соединений, однако более низкие отношения H_2 / HC (например, 3,6) приводили к уменьшению ароматических соединений и увеличению содержания углерода.

Также изучалось влияние общего давления и соотношения водород: углеводород на образование кокса над катализатором [79]. Согласно полученным результатам, они пришли к выводу, что уменьшение общего

давления и отношения водорода к нефти приводит к увеличению образования кокса над Pt / Al₂O₃. Критические значения, ниже которых наблюдается значительный прирост количества кокса и степень его полимеризации.

Барбье сообщил, что снижение давления вызывает увеличение токсичности для металлической активности, измеренное реакцией гидрирования бензола, из-за увеличения коксования металлов [80]. Увеличение рабочего давления способствует уменьшению осаждения кокса на металлическую функцию и более высокой стабильности, что аналогично эффекту добавления Re или Ir к Pt. Вот почему биметаллические катализаторы могут работать при более низком давлении, чем монометаллический, с одинаковой скоростью дезактивации. Он также показал, что изменение температуры коксования не изменяет характер и расположение кокса на катализаторе Pt / Al₂O₃. Малое влияние температуры отражается в низкой энергии активации коксования, что характерно для реакции, контролируемой диффузией и миграцией предшественников кокса из металла в носитель.

Время работы в суровых условиях приводит к увеличению количества кокса на носителе, аналогичному увеличению, вызванному уменьшением объемной скорости и отношением водород-нефть при постоянном давлении. При риформинге лигроина, как и в других углеводородных процессах, характеристики сырья сильно влияют на характеристики катализатора. Более тяжелые разрезы дешевле, но производят больше кокса, делая выбор оптимальных точек резания компромиссом. Состав масла, особенно относительные количества и структура алканов, алкенов, нафтенов, ароматических соединений, гетероциклов и т. Д., А также наличие примесей (металлов, особенно Ni), следует учитывать в модели дезактивации катализаторов риформинга.

Фиголи исследовал влияние средней точки кипения ВР и состава исходного сырья на активность катализатора [81]. Он обнаружил, что разрезы очень низкого или очень высокого АД вызывают более высокие осадки кокса и дезактивацию катализатора. Когда использовались срезы с очень высоким АД, во время риформинга происходило только очень небольшое увеличение октанового числа. Такие разрезы имели высокое содержание ароматических соединений с высокой молекулярной массой, а основной реакцией риформинга было dealкилирование ароматических соединений к продуктам с более низким октановым числом.

Барбье сообщил, что осажденный кокс на металле менее дегидрирован, чем осажденный кокс на носителе [82]. По его результатам, для платиновых катализаторов мелкие металлические частицы менее чувствительны к образованию кокса, чем более крупные частицы. Кроме того, количество кокса, осажденного на металлическую функцию бифункционального катализатора, всегда соответствует небольшой доле количества кокса, накопленного на всем катализаторе.

Ученые во главе с профессором Мазиерри изучали дезактивацию осаждением кокса и спеканием и регенерацию функции металла катализаторов Pt-Re-Sn / Al₂O₃-Cl и Pt-Re-Ge / Al₂O₃-Cl [83]. Они обнаружили, что катализаторы Pt-Re-Sn более стабильны, чем Pt-Re-Ge. Это было связано с меньшим количеством кокса, осажденного на поверхности Pt-Re-Sn. Они также сравнивали дезактивацию ряда би- и мультиметаллических катализаторов риформинга, включая Pt-Re, Pt-Ir, Pt-Sn, Pt-Ge и Pt-Ir-Ge. Добавление катализаторов Ge (или Sn) к Pt, Ir или Pt-Ir разбавляет активную поверхность металла. Этот геометрический эффект улучшает селективность катализатора и повышает его устойчивость к дезактивации. Образование объемных сплавов Pt-Ge, Pt-Sn и Pt-Ir-Ge способствует общей скорости дезактивации этих систем. Оба Pt-Ir и Pt-Re обладают высокой устойчивостью к дезактивации. Металлические Ir и Re обеспечивали места для гидрирования / гидрогенолиза фрагментов кокса и, следовательно, уменьшали скорость дезактивации этих катализаторов.

Количественные корреляции разработаны для этих наблюдений различными исследователями. Некоторые из этих соотношений приведены в приложении А.

1.7 Конфигурации реактора и классификация процессов

Блок риформинга является одним из основных блоков нефтепереработки, который широко используется для преобразования парафинов и нафтен в ароматические соединения. Из-за промышленной важности этого процесса исследователи широко изучили проектный аспект, чтобы найти подходящие конфигурации, чтобы улучшить производство желаемых продуктов. Были предложены различные типы реактора и другой режим работы, которые кратко излагаются здесь.

1.7.1 Предлагаемые конфигурации реакторов

Были предложены различные конфигурации реактора с различными выгодными и невыгодными. Эти конфигурации можно классифицировать в соответствии с формой реактора и структурой входного потока исходного сырья следующим образом:

- Трубный реактор с осевым потоком
- Радиальный проточный трубчатый реактор
- Осевой сферический реактор
- Радиальный сферический реактор

Многочисленные исследовательские усилия были направлены на повышение эффективности и условий эксплуатации этих конфигураций

реактора. Эти усилия в основном включают использование мембраны для удаления водорода из реакционной среды, что предполагает наличие реакторов с более низким перепадом давления и использование комбинированного реактора для снижения капитальных и эксплуатационных затрат.

Мембранный реактор представляет собой комбинацию химического реактора и мембраны и используется в реакционных системах, в которых извлечение продуктов реакции из реакционной среды или добавление реагентов вдоль реактора выгодно [84-86]. Эта эффективная конфигурация имеет различные преимущества, такие как увеличение скорости реакции, уменьшение образования продукта, снижение энергии и относительно безопасная работа [87,88]. Согласно термодинамическому равновесию, если реагенты были удалены из продуктов газов, химические реагенты перешли бы на продукты. Учитывая этот факт, исследователи разработали мембранные реакторы на основе Pd в процессе каталитического риформинга, чтобы удалить водород из реагирующих газов. Представление конфигураций с более низким перепадом давления также привлекает много внимания, поскольку оно оказывает значительное влияние на выход и условия эксплуатации процесса. Этот параметр играет важную роль в газофазных реакциях, поскольку концентрация реагентов и, следовательно, скорость реакции и превращения зависят от изменения общего давления.

Создание экзотермических и эндотермических реакций, протекающих одновременно в одном реакторе, представляет интересную идею использовать тепловую энергию экзотермической реакции в качестве источника тепла эндотермической реакции [89,90]. Эффективное взаимодействие экзотермических и эндотермических реакций способствует экономии энергии и, следовательно, снижению капитальных и эксплуатационных затрат, которые востребованы в нашем недавнем мире. Вышеупомянутые вопросы можно было бы рассмотреть при проектировании реактора каталитического риформинга различными способами.

1.7.1.1 Трубный реактор с осевым потоком

Схематическая диаграмма процесса установки реактора с неподвижным слоем с аксиальным потоком для каталитического риформинга показана на рисунке 6 [91,92].

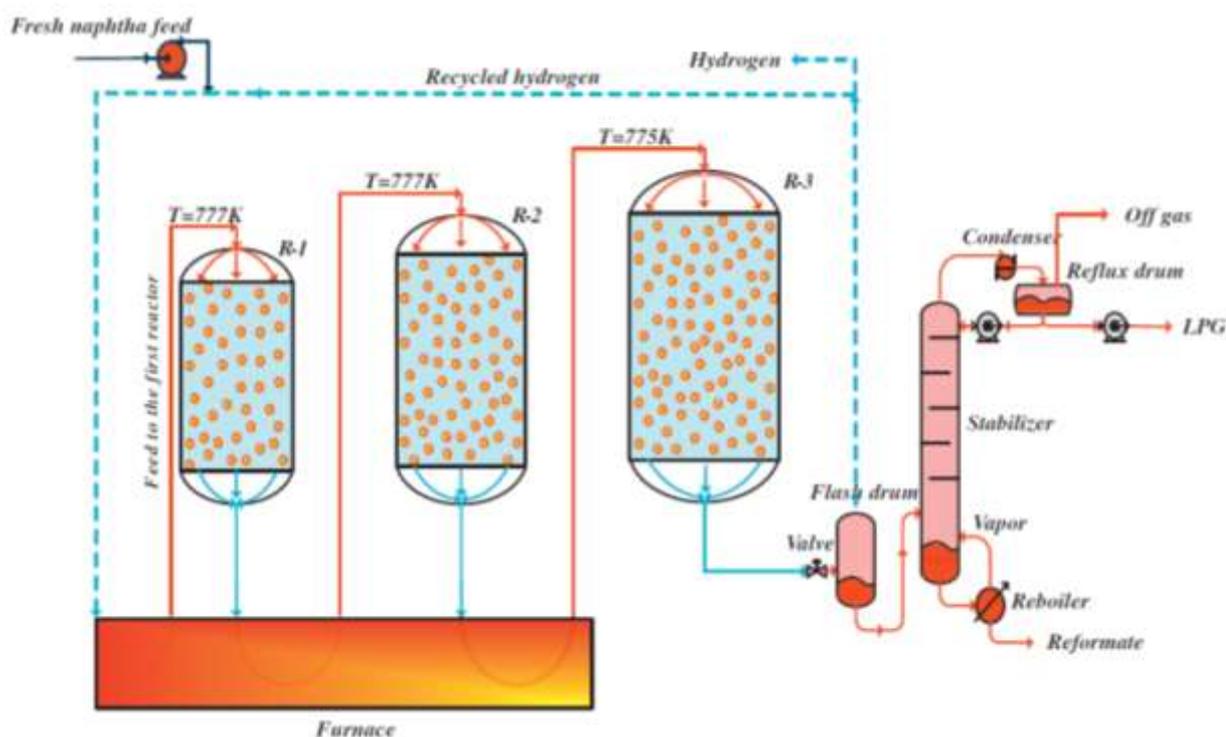


Рисунок 5 - Принципиальная схема реактора с неподвижным слоем с аксиальным потоком [91]

Ядро этого процесса состоит из трех или четырех адиабатически управляемых реакторов с неподвижным слоем серии. Сырье объединяют с потоком рециркулирующего газа, содержащим 60-90 мол.% Водорода. Эту смесь нагревают сначала путем обмена с отходящим потоком из последнего реактора, а затем с помощью теплообменника. Температура на входе в слои в основном регулируется между 750 и 790 К, а рабочее давление составляет около 3,5 МПа.

Рифтинг представляет собой эндотермическую реакцию и способствует снижению температуры в реакторах. Таким образом, каталитические регенераторы сконструированы с использованием нескольких реакторов и нагревателей между реакторами для поддержания температуры реактора на желаемых уровнях. Отходящий поток из последнего реактора охлаждается и поступает в сепаратор, в котором водород и некоторые из легких углеводородов отделены друг от друга. Промежуточный пар пропускают в компрессор и затем объединяют с зарядом нефти с отношением H_2 / HC в диапазоне 4-6. Полученная жидкость из сепаратора в основном состоит из желаемого продукта риформинга, но также существуют легкие газы. Поэтому эту жидкость отправляют в стабилизатор. Риформат нижней части стабилизатора отправляется на хранение для смешивания бензина. Оцененный объемный процент различных компонентов в исходном сырье и продукт блока риформинга представлен в таблице 5.

Таблица 5 - Оценочный объемный процент различных компонентов в исходном сырье и продукт блока каталитического риформинга [92]

Компонент	Сырье (% об.)	Продукт (%об.)
Нормальные парафины	40-50	20-35
Изо-парафины	2-5	10-15
Олефины	0-2	0
Нафтены	30-40	5-10
Ароматика	5-10	45-60
Водород	0	2

Концепция мембран может быть использована в трубчатых реакторах с осевым потоком для селективного разделения водорода, что приводит к повышению производительности и более высокой производительности [93]. Мембранный реактор с неподвижным слоем состоит из двух концентрических труб.

Внутренняя труба заполнена катализатором, в котором происходит каталитическая реакция, и водород протекает через сторону оболочки. Внутренняя трубка поддерживает плотную пленку Pd-Ag, а внешняя - непроницаемая оболочка. Водород пролегает вдоль реактора, чтобы контролировать количество водорода для лучшей работы и эффективности. Недостатками реакторов с неподвижным слоем являются плохой перенос тепла и низкие коэффициенты эффективности частиц катализатора. Частицы катализатора имеют серьезные диффузионные ограничения из-за их размера и меньших размеров частиц, которые невозможны в системах с неподвижным слоем из-за перепадов давления [94]. Использование реактора с псевдооживленным слоем является перспективным способом преодоления ограничений размера частиц катализатора в реакторе с неподвижным слоем. Мембранный реактор с псевдооживленным слоем представляет собой многофункциональный реактор, который сочетает в себе преимущества мембраны и реактора с псевдооживленным слоем. Эта конфигурация имеет такие основные преимущества, как изотермическая работа, расположение мембранной упаковки и гибкость в мембране и поверхности теплопередачи и незначительное падение давления [95]. Преимущество этой концепции над традиционной конфигурацией неподвижного слоя заключается в отсутствии радиальных и осевых градиентов температуры из-за отличных характеристик теплопередачи псевдооживления. В этой конфигурации масса и теплообмен происходят одновременно между обеими сторонами и выход продукта улучшается из-за проникновения водорода, вызванного градиентом парциального давления водорода. Для псевдооживления слоя катализатора реагирующий газ вводится в дно псевдооживленного слоя в режиме потока совместно с газом-носителем-носителем в оболочке. Схема этой конфигурации показана на рисунке 7 [96].

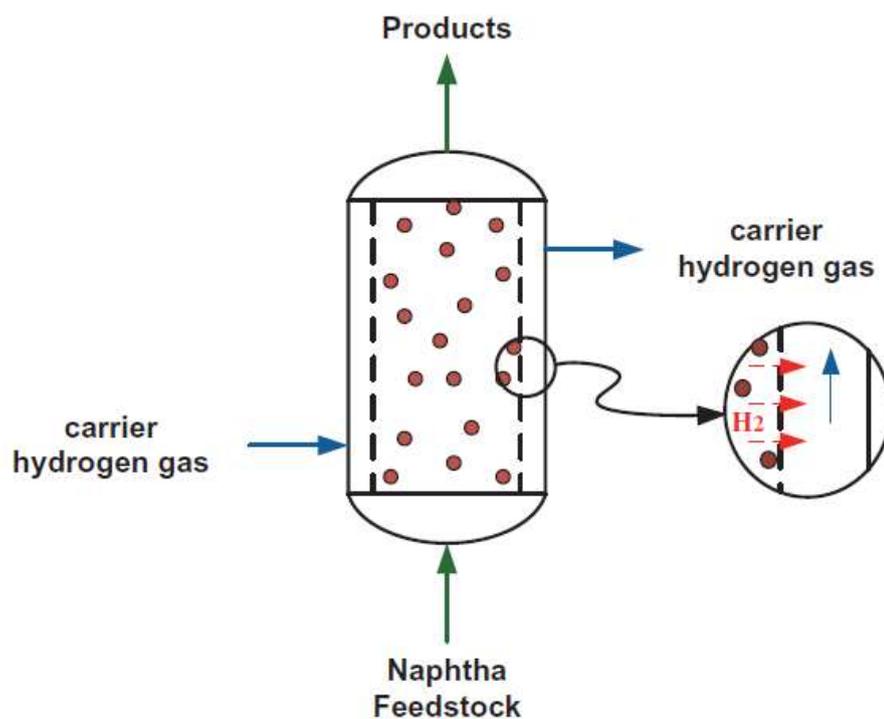


Рисунок 6 - Принципиальная схема мембранного реактора с псевдооживленным слоем [96]

В новом термически связанном реакторе риформинга, который является эндотермической реакцией, соединился с гидрированием нитробензола в анилин для использования его генерируемого тепла в качестве источника тепла. Совместный режим работы для связанных реакторов представлен на рисунке 8 [97].

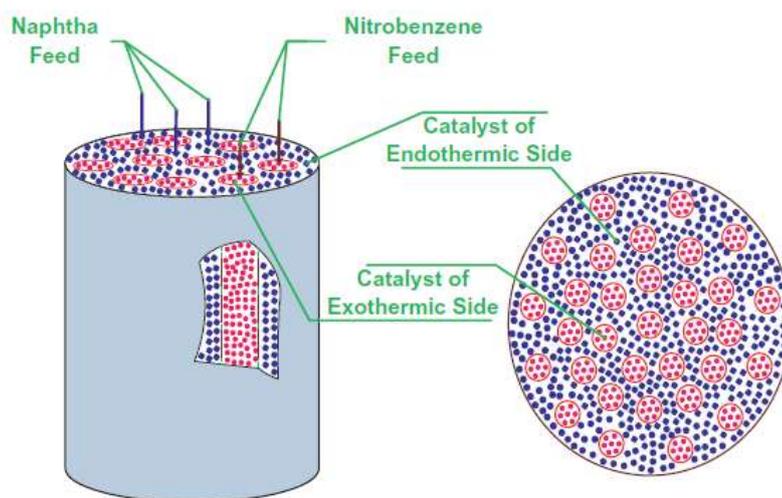


Рисунок 7 - Принципиальная схема объединенного реактора совместного режима работы [97]

В этой установке первые два реактора в конфигурации с уплотненным слоем были заменены высокоэффективными рекуперативными реакторами.

Каталитический риформинг имеет место на стороне оболочки, тогда как экзотермическое гидрирование нитробензола в анилин, которое обеспечивает теплоту для процесса риформинга, происходит со стороны трубки. Каталитический риформинг также был связан с гидродеалкилированием толуола в реакторе с неподвижным слоем. Как уже упоминалось, реакторы с псевдооживленным слоем широко используются в химической и нефтяной промышленности из-за их многочисленных преимуществ. Связывание реакции риформинга и гидрирования нитробензола с анилином также исследуется в реакторе с псевдооживленным слоем [97].

1.7.1.2. Трубчатый реактор с радиальным потоком

Радиальные проточные реакторы широко используются для разных реакционных систем из-за различных преимуществ, таких как снижение давления и более высокий выход. Радиальный поток также использовался в трубчатом реакторе с неподвижным слоем для процесса риформинга [98]. Как показано на рисунке 9, этот реактор состоит из трех concentрических трубок.

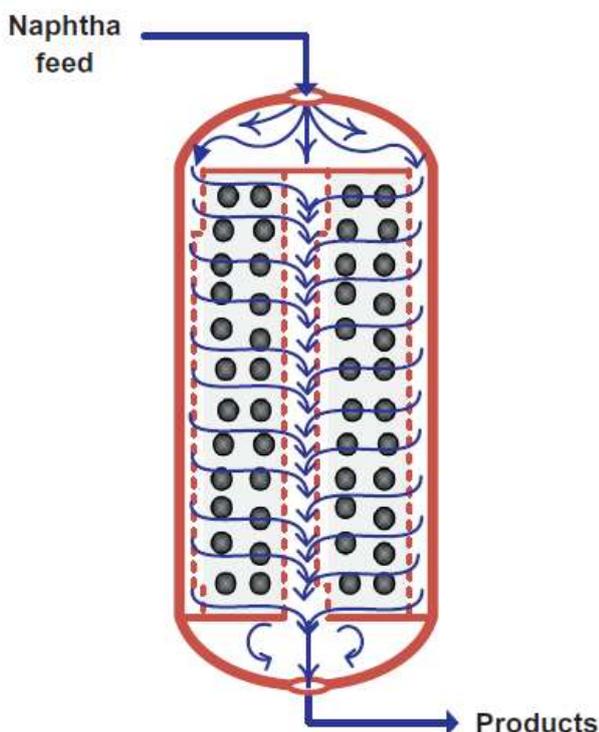


Рисунок 8 - Принципиальная схема реактора с радиальным потоком трубчатого уплотненного слоя [98]

Реакция протекает в средней трубке, которая упаковывается катализатором. Наружное кольцо заполняется подачей нефти, которая равномерно распределяется по уплотненному слою, а внутреннее кольцо используется в качестве коллектора для сбора продуктов. Следует заметить, что поток во внешнем и внутреннем кольцевом пространстве находится в осевом направлении, но картина течения в слое каталитической частицы

является радиальной. Концепция мембран также может быть использована в трубчатых реакторах с радиальным потоком для улучшения характеристик процесса. В этой конфигурации реактора поток нефти протекает радиально, в то время как подметающий газ может течь в радиальном или осевом направлении [91, 99,100]. На рисунке 10 показан реактор с трубчатой мембраной с радиальным потоком, в котором поток нефти протекает радиально через уплотненный слой, тогда как газ подметания проходит в осевом направлении в зазоры (сторона оболочки).

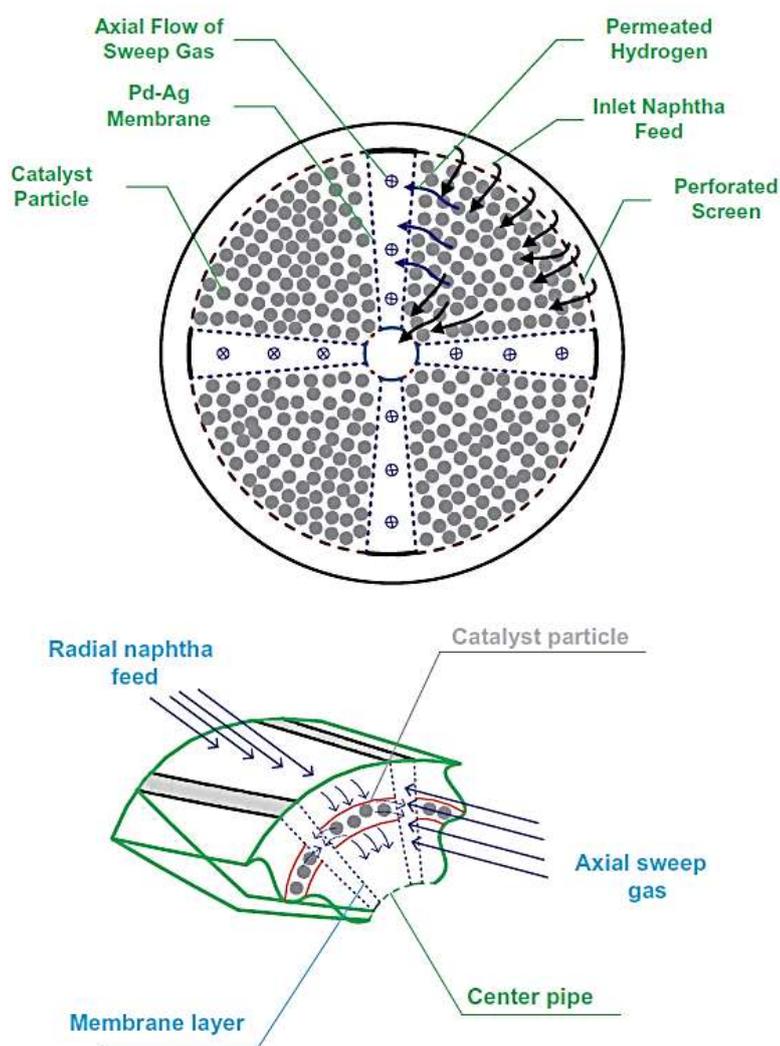


Рисунок 9 - Принципиальная схема реактора с уплотненным слоем с радиальным потоком трубчатой мембраны с аксиальным потоком подметающего газа [100]

1.7.1.3 Радиальный проточный сферический реактор

Сферная конфигурация реактора широко исследована как подходящая альтернатива обычным трубчатым реакторам. Эта установка реактора имеет различные преимущества для реактора с уплотненным слоем, такого как более низкий перепад давления, меньшие каталитические гранулы с более высоким

коэффициентом эффективности и более низкая требуемая толщина материала [101]. Эта реакторная конфигурация использовалась в процессе риформинга лигроина как в режиме осевого потока, так и в радиальном потоке. Схематическое изображение сферического реактора с уплотненным слоем с радиальным потоком показано на рисунке 11 [102,103].

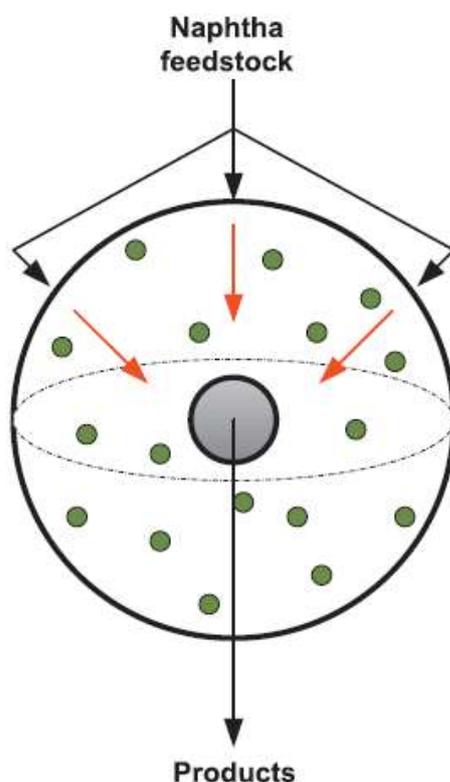


Рисунок 10 - Принципиальная схема сферического реактора с уплотненным слоем с радиальным потоком [103]

Эта конфигурация состоит из двух концентрических сфер. Катализатор загружается в пространство между этими сферами. Подаваемый газ поступает в реактор и течет снаружи через слой катализатора во внутреннюю сферу. Радиальный поток в сферическом реакторе обеспечивает большую среднюю площадь поперечного сечения и уменьшенное расстояние перемещения для потока по сравнению с традиционными вертикальными колоннами.

1.7.1.4 Сферический реактор с аксиальным потоком

Сферический реактор с радиальным потоком сталкивается с такими проблемами, как трудность применения концепции мембраны и проблемы с распределением сырья. Эти недостатки обновляются в аксиально-поточном сферическом реакторе с уплотненным слоем. В сферическом реакторе с уплотненным слоем с осевым потоком катализаторы помещают между двумя перфорированными экранами. Как показано на рисунке 12, подача нефти входит в верхнюю часть реактора и непрерывно протекает к дну реактора [104].

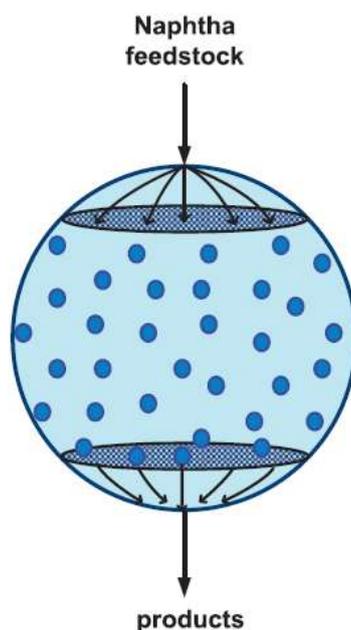


Рисунок 11 - Принципиальная схема сферического реактора с уплотненным слоем с осевым потоком [104]

Достижение равномерного распределения потока через каталитический слой важно, потому что поток в основном происходит в осевом направлении. В верхнюю и нижнюю части реактора помещают два экрана для удерживания катализатора и действуют как механическая опора. Мембранная технология может быть легко использована в сферическом реакторе с осевым потоком. Основное различие между этой установкой и предыдущей состоит в том, что внутренняя сфера покрыта водородо-пермутирующим мембранным слоем. Водород проникает через мембранный слой Pd-Ag со стороны оболочки, а газ подметания переносит пропитанный водород. Таким образом, согласно Принципу Ле Шателье реакция смещается к стороне продукта, и достигнуты более высокие выходы продукта [105,106].

1.7.2 Классификация процессов

Каталитические установки риформинга обычно классифицируются в соответствии с процедурой регенерации катализатора. Эти процедуры можно разделить на три основные группы:

1. Полурегенераторный каталитический риформинг (SRR).
2. Циклический каталитический риформинг.
3. Непрерывный риформинг с регенерацией катализатора (CCR).

Во всем мире полурегенеративная схема доминирует в каталитическом риформинге примерно на 60% от общего использования, за которой следует непрерывная регенерация на 28% и циклическая на 12%.

1.7.2.1 Полурегенераторный каталитический риформинг (SRR)

Наиболее часто используемым типом блока каталитического риформинга является SRR. Этот процесс характеризуется непрерывной эксплуатацией в течение длительного времени, с уменьшением активности катализатора из-за осаждения кокса. Уменьшая активность катализатора, выход ароматических соединений и чистота побочного продукта водорода снижаются. Чтобы поддерживать конверсию почти постоянной, температура реактора повышается по мере снижения активности катализатора. Когда реакторы достигают уровней конца цикла, реформатор закрывается для регенерации катализатора на месте. Различные критерии могут быть использованы для определения уровней конца цикла, таких как предел температуры металлургической промышленности реактора, прогнозируемое увеличение средней температуры на входе (WAIT), заданное количество снижения уровня C5+, определенное количество снижения водорода и экономика переработки и риформинга. Чтобы максимизировать длительность (цикл) между регенерациями, эти ранние установки работали при высоких давлениях, потому что высокое давление в реакторе минимизировало дезактивацию путем коксования. Выключение этого устройства происходит примерно раз в 6-24 месяца. Исследованное октановое число (RON), которое может быть достигнуто в этом процессе, обычно находится в диапазоне 85-100, в зависимости от оптимизации между качеством сырья, качествами бензина и требуемыми количествами, а также условиями эксплуатации, необходимыми для достижения определенного запланированного цикла длина.

Катализатор Pt-Re обычно используется в единицах SRR, поскольку он выдерживает высокие уровни кокса и легко регенерирует. Эти катализаторы обеспечивают более низкое давление и более высокую степень тяжести. Полурегенеративные реформаторы обычно строятся с тремя-четырьмя слоями катализатора последовательно. Четвертый реактор можно было бы добавить, чтобы увеличить либо серьезность, либо пропускную способность при сохранении одной и той же длины цикла. На рисунке 7 показана схема блока SRR, и для этого процесса были предложены все вышеупомянутые конфигурации реактора.

1.7.2.2 Циклический каталитический риформинг

В установке циклического каталитического риформинга существует дополнительный запасной или качающийся реактор, который, как и другие реакторы, может быть индивидуально изолирован. Таким образом, каждый реактор может подвергаться регенерации *in situ*, в то время как другие реакторы работают. Таким образом, только один реактор за один раз должен быть выведен из эксплуатации для регенерации, в то время как процесс риформинга продолжается. В этом процессе можно использовать низкое рабочее давление,

широкую подачу кипения и низкое отношение водорода к корму, что способствует высокой скорости дезактивации катализатора. Таким образом, катализатор в отдельных реакторах мог бы исчерпаться с временными интервалами от менее недели до месяца. Исследовательское октановое число в этом процессе находится в диапазоне 100-104. Низким рабочим давлением и меньшим изменением общей активности катализатора, конверсии и чистоты водорода во времени относительно полурегенеративного процесса являются главным преимуществом циклического процесса. Недостатком этого процесса является то, что все реакторы часто чередуются между восстановительной атмосферой во время нормальной работы и окислительной атмосферой во время регенерации. Эта политика переключения требует сложной схемы процесса с высокими мерами предосторожности и требует, чтобы все реакторы имели одинаковый максимальный размер, чтобы сделать переключатели между ними возможными. Однако блоки циклического каталитического риформинга не очень распространены и редко используются для процесса риформинга нефти.

1.7.2.3 Непрерывный риформинг с регенерацией катализатора (CCR)

CCR является самым современным типом каталитических реформаторов. Непрерывный процесс представляет собой ступенчатое изменение технологии риформинга по сравнению с полурегенеративными и циклическими процессами. В этом устройстве катализатор непрерывно регенерируется в специальном регенераторе и добавляет к работающим реакторам. Преимущества CCR-процесса в сравнении с традиционными методами [107-110]:

- Производство высокооктанового риформата даже при низком качестве корма.
- Долгое время работа над процессом спроса на водород.
- использование катализатора с меньшей стабильностью, но более высокая селективность и выход.
- Более низкий коэффициент рециркуляции и более низкое рабочее давление с высоким выходом водорода.

Этот процесс может быть разработан по-разному. Реакторы могут располагаться отдельно друг от друга или складываться друг над другом, как показано на рисунках 13 и 14 соответственно.

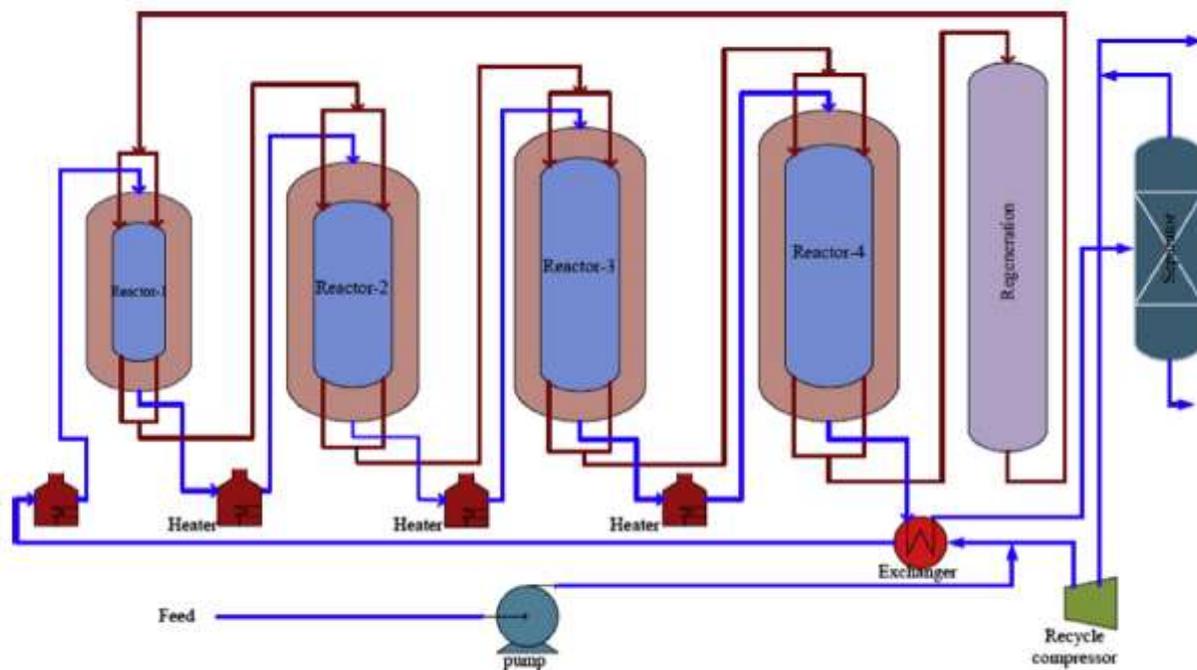


Рисунок 12 - Схема технологического процесса непрерывного риформинга с регенерацией катализатора (CCR) (в котором реакторы размещены отдельно друг от друга) [108]

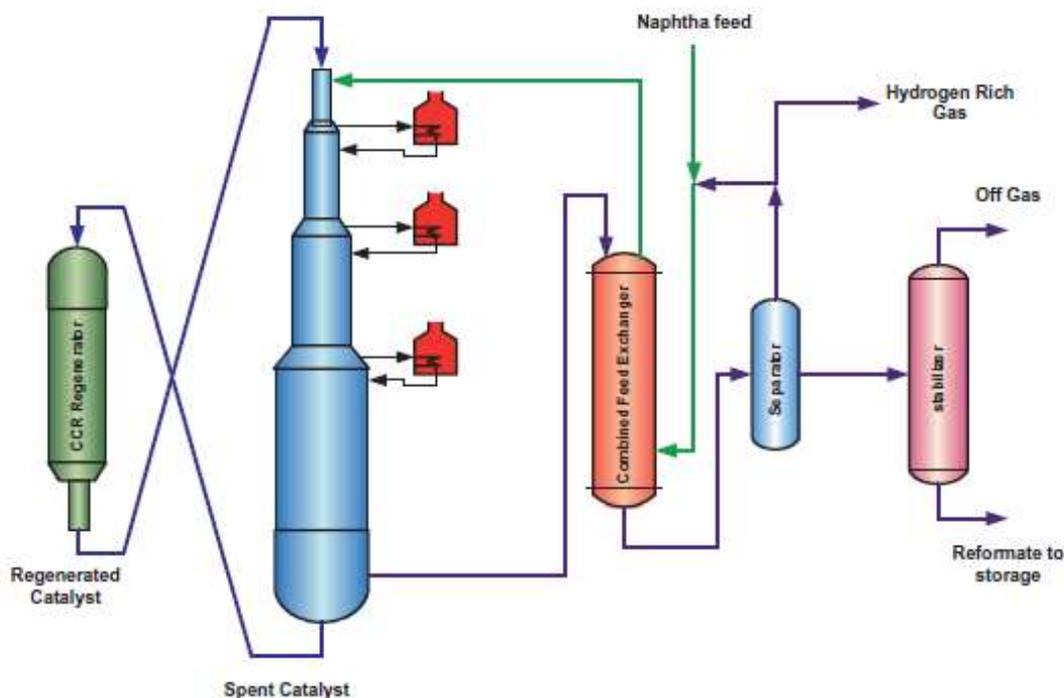


Рисунок 13 - Схема технологического процесса непрерывного регенератора регенерации катализатора (CCR) (в котором реакторы совмещены друг над другом) [108]

Катализатор перемещается со дна одного реактора в верхнюю часть следующего реактора. Регенерированный катализатор добавляют в первый реактор, и отработанный катализатор извлекают из последнего реактора и

транспортируют обратно в регенератор. Расчетное октановое число конструкции в этом процессе находится в диапазоне 95-108. Используемый катализатор в процессе CCR в основном относится к типу оксида алюминия платина / олово, поскольку добавление олова повышает селективность по ароматическим веществам, стабильность и способность к регенерации Pt / Al₂O₃ [32-36]. Следует отметить, что в блоке CCR катализатор непрерывно регенерируется, поэтому селективность по ароматическим соединениям катализатора более важна, чем его устойчивость к дезактивации, тогда как в блоке SRR, несмотря на способность увеличивать выход процесса, катализатор должен иметь возможность переносит высокие уровни кокса. Следует отметить, что для этого типа риформинг-установки был предложен только трубчатый ректор с осевым и радиальным потоком, который представлен на рисунках 15 и 16 соответственно [111,112].

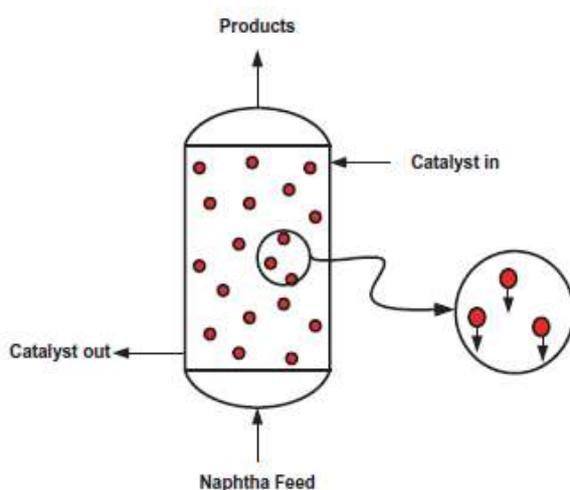


Рисунок 14 - Принципиальная схема осевого проточного трубчатого ректора в процессе CCR [111]

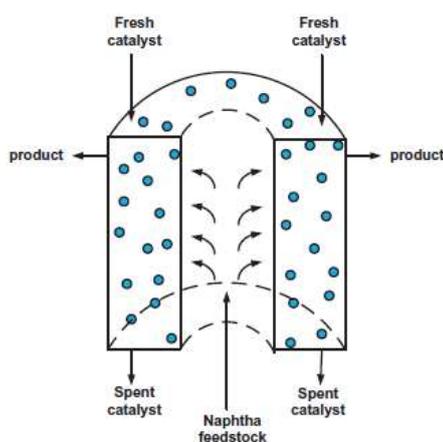


Рисунок 15 - Принципиальная схема трубчатого ректора с радиальным потоком в процессе CCR [112]

Наконец, часть опубликованных исследований блока каталитического риформинга представлена в Приложении Б.

В нем представлены рабочие условия, такие как температура и давление в разных режимах работы, а также катализаторы, конфигурации и кинетические модели.

2 Объект и методы исследования

Каталитический риформинг является одним из важнейших процессов на нефтеперерабатывающих заводах, которые производят бензин с высоким октановым числом. Он также производит высокочистый водородный газ в качестве побочного продукта. Из-за значимости желаемого бензина для увеличения количества и качества необходимо улучшать процесс.

Совершенствование данной технологии и повышение эффективности процесса требуют применения методов математического моделирования и компьютерных моделирующих систем. Актуальной технической задачей является создание и внедрение таких систем в нефтепереработку.

Объектом исследования данной работы является промышленная установка каталитического риформинга ЛК – 6У ТОО «ПНХЗ» г. Павлодар.

Установка предназначена для получения высокооктанового компонента автомобильных бензинов и технического водорода, в результате каталитических превращений широкой бензиновой фракции 62-180°C. Водородсодержащий газ (технический водород) используется далее в качестве сырья установки производства водорода или в процессах гидроочистки топлив [9].

Установка введена в эксплуатацию в 1978 году. Проект установки каталитического риформинга разработан институтом "Ленгипронефтехим" (г. Ленинград). Генеральный проектировщик до 1986 г. институт "Грозгипронефтехим" (г. Грозный), с 1986 г. ОАО "Омскнефтехимпроект" (г. Омск) [9].

На установке ЛК-6У вырабатываются следующие нефтепродукты:

- Стабильный катализат – используется в качестве высокооктанового компонента бензинов;
- Головка стабилизации – используется в качестве сырья;
- Циркуляционный водородсодержащий газ системы риформинга и предгидроочистки – использование в межцеховых нормах;
- Водородсодержащий газ – используется в межцеховых нормах;
- Газ стабилизации риформинга – используется в качестве газообразного топлива.

В данной работе использовалась компьютерная моделирующая система «Aktiv», созданная на кафедре химической технологии топливно-химической кибернетики Томского политехнического университета (рисунок 17) [113].

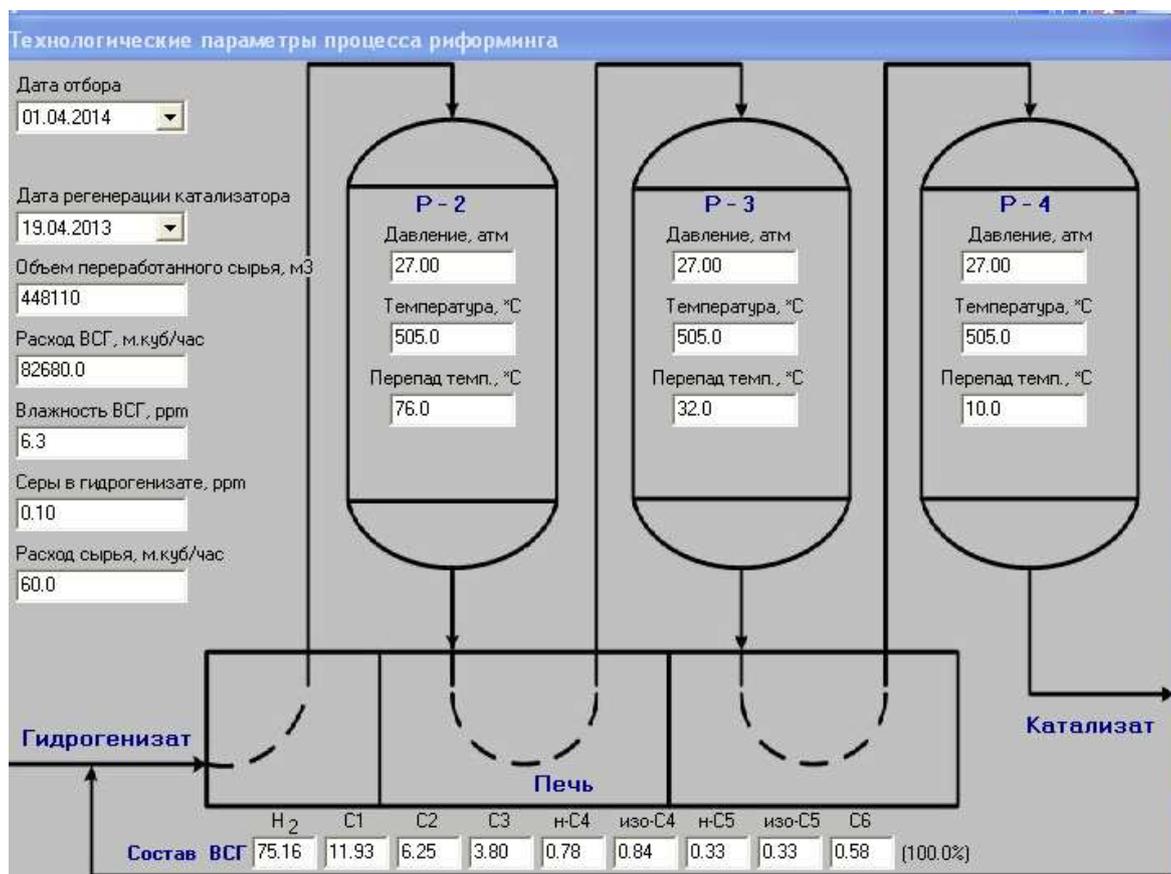


Рисунок 16 – Окно программы

Система основана на кинетической нестационарной модели каталитического риформинга, которая принимает как физические, так и химические механизмы реакции конверсии углеводородной смеси, а также дезактивацию катализатора. В качестве исходных данных были использованы результаты хроматографического анализа исходных материалов [113].

Математическая модель каталитического риформинга, которая используется в системе, выполняется как система материально-теплового баланса:

$$\begin{cases} G \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial V} \right) = \sum_{j=1}^m W_j \\ G \left(\frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial T}{\partial V} \right) = - \frac{1}{C_p^{mix}} \sum_{j=1}^m Q_j W_j \end{cases}$$

Начальные условия: $Z = 0, C_i = 0, T = 0, V = 0, C_i = C_{en}$ (на входе в реактор), если $Z = 0, T = T_{en}$, где

C_i – концентрация i -го компонента, моль / м³,

T – температура,

Z – объем сырья, м³,

W_j – скорость реакции, моль / (м³ · ч),

V – объем слоя катализатора, м³,

G – расход сырья, м³ / ч,

Q_j – теплота реакции, Дж / моль

C_p^{mix} – теплоемкость смеси, Дж / моль [113].

Был проведен мониторинг установки каталитического риформинга, он выполнялся с 27.09.2017 по 25.10.2017. Исходными данными для расчета в моделирующей программе являлись данные компонентного состава сырья и катализата (хроматограммы сырья и катализата), а также технологические параметры процесса, взятые из мониторинга.

Мониторинг содержал данные из хроматограмм сырья и катализата, а также данные из заводской сети, в которой в реальном времени по схеме установки отображаются основные технологические параметры.

Фракционный и компонентный состав сырья и получаемых продуктов приведен в таблицах 6 и 7 [9].

Данные по составу сырья и катализата необходимо было преобразовать в соответствующие файлы, пригодные для использования моделирующей системой. Активное окно компьютерной моделирующей системы, отвечающее за ввод данных по составу сырья и катализата, представлено на рисунке 18.

Состав сырья и катализата											
Состав сырья и катализата, % вес.											
	Сырье		Катализат			Сырье		Катализат			
1.	Этан	0.000	0.000	24.	1,3-ДМЦП (т)	1.302	0.000	47.	нафт. до С8	4.302	0.455
2.	Пропан	0.000	0.032	25.	1,2-ДМЦП (т)	2.239	0.124	48.	н-Октан	5.453	0.627
3.	изо-Бутан	0.000	0.699	26.	н-Гептан	6.697	2.224	49.	1,2-ДМЦГ (т)	1.504	0.046
4.	н-Бутан	0.002	4.132	27.	1,2-ДМЦП	0.274	0.037	50.	1,3-ДМЦГ (т)	0.505	0.035
5.	изо-Пентан	0.035	4.384	28.	2,3-ДМГ	0.035	0.078	51.	2,3,5-ТМГ	0.096	0.000
6.	н-Пентан	0.118	3.027	29.	1,1,3-ТМЦП	0.541	0.023	52.	2,2-ДМГП	0.954	0.006
7.	2,2-ДМБ	0.015	0.571	30.	МЦГ	8.938	0.121	53.	2,4-ДМГП	0.000	0.014
8.	ц-Пентан	0.111	0.000	31.	2,5-ДМГ	0.000	0.000	54.	2,2,3-ТМГ	0.672	0.011
9.	2,3-ДМБ	0.112	0.870	32.	2,4-ДМГ	0.436	0.000	55.	2-М, 3-ЭГ	0.000	0.000
10.	2-МП	1.016	3.731	33.	ЭЦП	1.443	0.233	56.	2,6-ДМГП	0.148	0.000
11.	3-МП	0.811	2.886	34.	2,2,3-ТМП	0.026	0.274	57.	2,5-ДМГП	0.034	0.103
12.	н-Гексан	3.276	3.673	35.	1,2,4-ТМЦП	0.768	0.028	58.	3,3-ДМГП	0.000	0.022
13.	МЦП	2.939	0.670	36.	3,3-ДМГ	0.334	0.264	59.	ЭЦГ+ЭБензол	2.520	3.202
14.	2,2-ДМП	0.068	0.268	37.	Толуол	1.444	18.083	60.	ТМЦП	0.000	0.000
15.	2,4-ДМП	0.238	0.417	38.	1,2,3-ТМЦП	3.447	0.031	61.	2,3,4-ТМГ	0.054	0.023
16.	Бензол	0.142	4.983	39.	2,3,4-ТМП	0.116	0.013	62.	п-Ксилол	0.335	3.188
17.	2,2,3-ТМП	0.028	0.028	40.	2,3-ДМГ	0.301	0.180	63.	м-Ксилол	1.400	8.975
18.	3,3-ДМП	0.055	0.258	41.	2-М, 3-ЭП	0.358	0.049	64.	изо-С9	4.125	0.460
19.	ц-Гексан	3.264	0.062	42.	1,1,2-ТМЦП	0.000	0.000	65.	о-Ксилол	0.821	4.215
20.	2-МГ	1.959	2.356	43.	2-МГП	2.666	0.633	66.	нафт. до С9	6.071	0.173
21.	2,3-ДМП	0.749	0.837	44.	4-МГП	0.788	0.308	67.	н-Нонан	3.736	0.149
22.	3-МГ	2.571	3.338	45.	3,4-ДМГ	0.190	0.110	68.	С9+	13.867	16.786
23.	1,3-ДМЦП (ц)	1.136	0.095	46.	3-МГП	1.578	0.803	69.	в т.ч. Ар	3.346	16.351
Сумма сырья:		99.163		Сумма катализата:		99.423					
Фракционный состав и плотность для введенного углеводородного состава сырья, в ОС											
НК	86.00	10%	96.00	50%	115.0	90%	152.0	КК	175.0	р, г/см3	0.730
											0.4999
Фракционный состав и плотность для введенного углеводородного состава продукта, в ОС											
НК		10%		50%	112	90%		КК		р, г/см3	

Рисунок 17 – Окно ввода данных

Помимо этого, для проведения мониторинга необходимо внесение технологических параметров ведения процесса на данном катализаторе, которое берется из режимных листов ведения процесса. Окно для ввода технологических данных приведено на рисунке 17.

Кроме мониторинга процесса риформинга, данная моделирующая система позволяет проводить исследования по влиянию состава сырья, а также прогнозировать работу установки при изменении технологических параметров.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Разрабатываемый проект направлен на повышение эффективности производства на основе варьирования состава сырья, вовлекаемого на установку каталитического риформинга, с использованием метода математического моделирования.

В настоящее время перспективность научного исследования определяется коммерческой ценностью разработки, что является необходимым условием при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов.

Целью данного раздела в бакалаврской работе является определение перспективности и успешности научно-исследовательского проекта, разработка механизма управления и сопровождения конкретных проектных решений на этапе реализации. Достижение цели обеспечивается решением следующих задач:

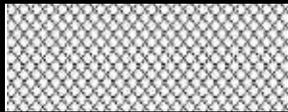
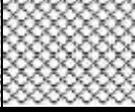
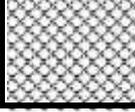
- разработка общей экономической идеи проекта, формирование концепции проекта;
- организация работ по научно-исследовательскому проекту;
- планирование научно-исследовательских работ;
- оценки коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения;
- определение ресурсосберегающей, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективностей исследования.

4.1. Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

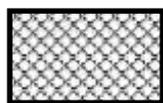
Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование. На таблице 12 представлена карта сегментирования рынка по виду оказываемой услуги с применением математической модели процесса отстаивания.

Таблица 12 – Карта сегментирования

Потребитель	Вид услуги		
	Продажа программного продукта	Оказание услуг по исследованию и оптимизации	Продажа тренировочной версии
Крупные НПЗ			
Средние НПЗ			
Мелкие НПЗ			
Образовательные учреждения	 		
Проектные организации	 		



- Нуртотех Ltd, Канада



- AspenTech, США



- ChemFort, Россия

На таблице показано, какие ниши на рынке услуг по применению математической модели не заняты конкурентами и где уровень конкуренции низок:

- для мелких НПЗ необходим доступный по цене и эффективный продукт;

- данные фирмы предлагают общее программное обеспечение для химических процессов (нет специализированной программы для каталитического риформинга);
- компании занимаются в основном только продажей своего программного продукта.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

В таблице 13 представлен сравнительный анализ математической модели (М), разработанной в рамках выполнения ВКР и двух конкурентных моделей Chemcad (К1) и Aspen Hysys (К2).

Таблица 13 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурен-тоспособность		
		Б _М	Б _{К1}	Б _{К2}	К _М	К _{К1}	К _{К2}
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
Повышение производительности установки	0,09	5	2	2	0,45	0,18	0,18
Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,07	5	3	3	0,35	0,21	0,21
Энергоэкономичность	0,1	5	4	3	0,5	0,4	0,3
Надежность	0,07	5	4	4	0,35	0,28	0,28
Безопасность	0,04	5	5	5	0,2	0,2	0,2
Экономические критерии оценки эффективности							
Конкурен-тоспособность продукта	0,2	5	3	2	1	0,6	0,4
Уровень проникновения на рынок	0,07	4	5	4	0,28	0,35	0,28
Цена	0,08	5	3	4	0,4	0,24	0,32
Предполагаемый срок эксплуатации	0,08	5	5	5	0,4	0,4	0,4

Послепродажное обслуживание	0,07	5	5	2	0,35	0,35	0,14
Финансирование научной разработки	0,03	4	4	4	0,12	0,12	0,12
Срок выхода на рынок	0,05	5	3	3	0,25	0,15	0,15
Наличие сертификации разработки	0,05	5	5	5	0,25	0,25	0,25
Итого	1	63	51	46	4,9	3,73	3,23

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле [118]:

$$K = \sum B_i * b_i$$

где

K - конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

b_i – балл i -го показателя.

Разрабатываемая математическая модель является конкурентоспособной на рынке, главным преимуществом которой, является чувствительность к составу перерабатываемого сырья.

4.1.3 SWOT-анализ

Для комплексной оценки научно-исследовательского проекта применяют SWOT-анализ, результатом которого является описание сильных и слабых сторон проекта, выявление возможностей и угроз для его реализации, которые проявились или могут появиться в его внешней среде.

Итоговая матрица SWOT-анализа представлена в таблице 14.

Таблица 14 – SWOT-анализ

	<p>Сильные стороны проекта: 1. Возможность оптимизации важного процесса переработки нефтяного сырья – каталического риформинга.</p>	<p>Слабые стороны проекта: 1. Ограниченность экспериментальных данных с промышленной установки. 2. Отсутствие учета в модели реакции коксообразования на</p>
--	---	---

	<p>2. Эффективное использование топливно-энергетических ресурсов.</p> <p>3. Возможность проведения необходимых исследований без вмешательства в работу</p> <p>4. Отсутствие аналогичных математических моделей по процессу</p> <p>5. Чувствительность к изменению состава сырья.</p>	<p>катализаторе</p> <p>3. Отсутствие экспериментальных образцов для проведения анализа.</p>
<p>Угрозы:</p> <p>1. Создание подобной модели на рынке в более быстрые сроки</p> <p>2. Внедрение других моделей на предприятия отечественных НПЗ</p> <p>3. Отсутствие спроса не заинтересованность предприятий по внедрению инновационного проекта</p>	<p>1. Продвижение новой технологии оптимизации процесса с применением математической модели.</p> <p>2. Продвижение на рынок новых технологий</p> <p>3. Введение в модель чувствительности к составу сырья</p>	<p>1. Разработка научного исследования</p> <p>2. Повышение квалификации кадров у потребителя</p> <p>3. Приобретение необходимых экспериментальных данных по составу сырья и продукта с промышленной установки.</p>
<p>Возможности:</p> <p>1. Внедрение разработанной модели на предприятия нефтепереработки для оптимизации процесса производства</p> <p>2. Внедрение разработанной модели на производство для отработки действий персонала.</p> <p>3. Внедрение системы в образовательную сферу в качестве</p>	<p>1. Разработка математической модели каталитического риформинга нефти на основании физико-химических свойств нефти и её состава.</p>	<p>1. Ограниченность экспериментальных данных с промышленной установки.</p> <p>2. Отсутствие данных о содержании кокса на катализаторе.</p> <p>3. Повышение эффективности использования сырья на предприятии</p> <p>4. Повышение квалификации персонала на производстве</p>

<p>компьютерного тренажера для обучения студентов. 4.Использование Инновационной инфраструктуры ТПУ 5. Внедрение на Российский НПЗ процесса и соответственно повышение спроса на разрабатываемую модель</p>		<p>5.Создание тренировочной версии для обучения студентов основам процесса, закономерностям процесса. 6.Отсутствие экспериментальных образцов для проведения анализа.</p>
---	--	---

Выявление соответствия сильных и слабых сторон научно исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды (таблица 15).

Таблица 15 – Выявление соответствия сильных и слабых сторон

		C1	C2	C3	C4	C5
Возможности проекта	B1	+	+	+	+	+
	B2	0	0	+	+	0
	B3	+	-	-	-	-
	B4	+	+	0	+	+
	B5	+	0	-	+	0

В данном разделе был проведен SWOT–анализ, представленный в таблице. По его результатам были выявлены сильные и слабые стороны проекта, а так же угрозы и возможности. Так же было выявлено то, как можно компенсировать слабые стороны проекта за счет его возможностей и нейтрализовать угрозы с помощью сильных сторон проекта. Результаты SWOT–анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках научно-исследовательского проекта.

4.2 Планирование научно-исследовательских работ

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке [118]:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;

- определение участников каждой работы;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Для выполнения научных исследований формируется рабочая группа, в состав которой могут входить научные сотрудники и преподаватели, инженеры, техники и лаборанты, численность групп может варьироваться. По каждому виду запланированных работ устанавливается соответствующая должность исполнителей.

В данном разделе составлен перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования и произведено распределение исполнителей по видам работ. Порядок составления этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 16.

Таблица 16 – Перечень этапов работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб.	Содержание работ	Должность исполнителей
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение тех. задания	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Выбор направления исследования	Руководитель
	3	Календарное планирование работ по теме	Руководитель
	4	Подбор и изучение материалов по теме	Бакалавр
Теоретические исследования	5	Проведение теоретических расчетов	Бакалавр
	6	Проведение компьютерных расчетов	Бакалавр
Обобщение и оценка результатов	7	Оценка эффективности полученных результатов	Руководительбакалавр
Проведение ОКР			
Оформление отчета по НИР (комплект документации по ОКР)	8	Подготовка к защите дипломной работы	Бакалавр
	9	Защита дипломной работы	Бакалавр

4.2.1 Определение трудоемкости выполнения работ

Временные показатели проведения научного исследования представлены в таблице 13. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ожі}$ используется следующая формула [118]:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5},$$

Продолжительность каждой работы в рабочих днях:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i},$$

Продолжительность каждой работы в календарных днях:

$$T_{ki} = T_{pi} * k_{\text{кал}},$$

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{квл}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}$$

$$k_{\text{кал}} = \frac{365}{365 - 104 - 14} = 1,48;$$

Рассчитанные значения в календарных днях по каждой работе необходимо округлить до целого числа. Все рассчитанные значения сведены в таблице 17.

Таблица 17 – Временные показатели проведения научного исследования

№	Наименование работ	Трудоемкость работ									Исполнители		
		t_{\min} , чел-дни			t_{\max} , чел-дни			$t_{ожі}$, чел-дни			Исп.1	Исп.2	Исп.3
		Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3			
1	Составление и утверждение тех. задания	1	2	1	5	6	5	2,6	3,6	2,6	Р	Р	Р
2	Выбор направления исследования	2	3	2	6	6	6	3,6	4,2	3,6	Р Б	Р Б	Р Б
3	Календарное планирование работ по теме	2	2	2	6	7	6	3,6	4	3,6	Р	Р	Р
4	Подбор и изучение материалов по теме	15	15	15	20	20	20	17	17	17	Б	Б	Б

5	Проведение теоретических расчетов	20 10	20 10	20 10	30 20	30 20	30 20	24 14	24 14	24 14	Б	Б	Б
6	Проведение компьютерных расчетов	5 2	5 3	5 2	7 5	7 5	7 5	5,8 3,2	5,8 3,8	5,8 3,2	Б	Б	Б
7	Оценка эффективности полученных результатов	1 2	1 2	1 2	3 5	3 5	3 5	1,4 3,2	1,4 3,2	1,4 3,2	Р Б	Р Б	Р Б
8	Подготовка к защите дипломной работы	1 2	1 2	1 2	3 5	3 5	3 5	1,4 3,2	1,4 3,2	1,4 3,2	Б	Б	Б
9	Защита дипломной работы	3 3	3 3	3 3	7 7	7 7	7 7	4,6 4,6	4,6 4,6	4,6 4,6	Б	Б	Б

Итого длительность работ – 114 календарных дней.

На основе таблицы 17 строится календарный план-график. График строится для максимального по длительности исполнения работ в рамках научно-исследовательского проекта, с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени написания ВКР. При этом работы на графике следует выделить различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу.

Календарный план-график построенный для максимального по длительности второго варианта исполнения работ рамках научно-исследовательского проекта приведен в таблице 18.

Общее число работ составило 4. Ожидаемая трудоемкость работ для научного руководителя составила 50 чел-дней, для студента-исполнителя составила 103 чел-дней. Общая максимальная длительность выполнения работы составила 114 календарных дней.

Таблица 18 – Календарный план-график проведения НИР

№	Вид работы	Исполнители	T _{кд}	Продолжительность выполнения работ														
				Фев.		март			Апр.			май			июнь			
				2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
1	Составление и утверждение	Р	4															



	тех. задания																	
2	Выбор направления исследования	Р	5															
3	Календарное планирование работ по теме	Р	5															
4	Подбор и изучение материалов по теме	Б	2 5															
5	Проведение теоретических расчетов	Б	1 8															
6	Проведение компьютерных расчетов	Б	1 5															
7	Оценка эффективности и полученных результатов	Р Б	2 2															
8	Подготовка к защите дипломной работы	Б	1 3															
9	Защита дипломной работы	Б	7															



- Бакалавр



- Руководитель

4.3 Бюджет научно-технического исследования

4.3.1 Расчет материальных затрат научно-технического исследования

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле [119]:

$$Z_m = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{расхi}$$

где m – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$N_{расхi}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м² и т.д.);

C_i – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м² и т.д.);

k_T – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы (принимается в пределах 15-25% от стоимости материалов).

Материальные затраты на требующиеся аппараты и приспособления представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Материальные затраты

Наименование	Ед. измерения	Количество			Цена за ед. с НДС, руб.			Затраты на материалы, (З _м), руб.		
		Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Хроматографкристалл 5000	шт.	1	1	1	825300	825300	825300	825300		
Образцы топлива	литр	2	4	6	37	37	37	74	148	222
ПГС водо-род 40%	балон	1	2	3	2430	2430	2430	2430	4860	7290
Автоматическая установка ПТФ	шт	1	1	1	212400	212400	212400	212400		
Итого	Исполнение 1			Исполнение 2			Исполнение 3			
	1040204 руб.			1042708 руб.			1045212 руб.			

4.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ

Расчет затрат на приобретение программного обеспечения (ПО) в таблице 20.

Таблица 20 – расчеты затрат на приобретение ПО

Наименование ПО			Стоимость ПОс НДС, руб.		
Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Microsoft	Microsoft	Microsoft office	2900	2900	2900

office	office				
-	Delphi	Delphi		43800	43800
Gaussian	Gaussian	Gaussian	35700	35700	35700
Итого:			38600	82400	82400

4.3.3 Расчет заработной платы

Расчет основной заработной платы представлен в таблице 21.

Таблица 21 – Расчёт основной заработной платы

№	Наименование этапов	Исполнители по категориям	Трудоемкость, чел.-дн.	Заработная плата, на один чел.-дн., тыс.руб.	Всего заработная плата по окладам без кр, тыс. руб.
1	Разработка технического задания, выбор направления исследований, оценка результатов	Руководитель	22	1,08	23,76
2	Теоретические и экспериментальные исследования, расчет на разработанной модели, оформление отчетов по НИР	Бакалавр	44	0,411	18,08
Итого: 41,84					

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата; $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле [118]:

$$Z_{осн} = Z_{дн} + T_p \quad (13)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата одного работника;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле [118]:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}$$

где

Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 – рабочих дня, $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя; при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб.дн. (табл.22).

Таблица 22 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Бакалавр
Календарное число дней	366	366
Количество нерабочих дней – выходные дни – праздничные дни	119	119
Потери рабочего времени – отпуск – невыходы по болезни	92	92
Действительный годовой фонд рабочего времени	155	155

Месячный должностной оклад работника [119]:

$$Z_m = Z_б * k_p \quad (15)$$

где

$Z_б$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

k_p – районный коэффициент, равный 1,3.

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 23.

Таблица 23 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	З _б , руб.	k _р	З _м , руб.	З _{дн} , руб.	T _р , раб. дн.	З _{осн} ,руб.
Руководитель	23760	1,3	30888	2231,9	155	345944,5
Бакалавр	18080	1,3	23504	1698,4	155	263252

4.3.4 Расчет дополнительной заработной платы

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 12-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы [118]:

$$Z_{\text{доп}} = k k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}} \quad (16)$$

где $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты (15% от

$Z_{\text{осн}}$); $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

Результаты расчета в таблице 23.

4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников. Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$Z_{\text{внеб}} = k k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (17)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд медицинского страхования и пр.).

На основании пункта 1 ст.58 закона №212-ФЗ для учреждений осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2015 году водится пониженная ставка – 30% [119].

Результаты расчета в таблице 23.

4.3.6 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергия, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = (\text{сумма статей } 1 \div 5) * k k_{\text{нр}} \quad (18)$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%. Результаты расчета в таблице 23.

4.3.7 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы (темы) является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции [119].

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 24.

Таблица 24 – Расчет бюджета затрат на научно-исследовательский проект

Наименование статьи	Сумма, руб.		
	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Материальные затраты	1040204	1042708	1045212
2. Затраты на специальное оборудование	38600	82400	82400
3. Затраты по основной ЗП исполнителей	54392	54392	54392

4. Затраты по дополнительной ЗП исполнителей	8158,8	8158,8	8158,8
5. Отчисления во внебюджетные фонды	18765	18765	18765
6. Накладные расходы	185619,2	193027,8	193428,5
7. Бюджет затрат НТИ	1345739	1399451,6	1402356,3

Как видно из таблицы 24 основные затраты НТИ приходятся на материальные затраты, включающие покупку дорогостоящего оборудования и приспособления для его работы.

4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется по формуле [118]:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}$$

где $I_{\text{финр}}$ – интегральный финансовый показатель разработки; Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

$$I_{\text{ф}}^{\text{исп}1} = 1345739/1402356,3 = 0,95$$

$$I_{\text{ф}}^{\text{исп}2} = 1399451,6/1402356,3 = 0,99$$

$$I_{\phi}^{\text{исп3}} = 1402356,3 / 1402356,3 = 1$$

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в разгах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разгах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в таблице 25.

Таблица 25 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии \ Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
1. Способствует росту производительности труда	0,1	4	4	5
2. Удобство в эксплуатации	0,15	2	4	5
3. Энергосбережение	0,15	4	5	5
4. Надежность	0,20	3	4	4
5. Воспроизводимость	0,25	5	3	5
6. Материалоемкость	0,15	4	4	3
ИТОГО	1			

$$I_{\text{пр-исп1}} = 0,1 * 4 + 0,15 * 2 + 0,15 * 4 + 0,20 * 3 + 0,25 * 5 + 0,15 * 4 = 3,8$$

$$I_{\text{пр-исп2}} = 0,1 * 4 + 0,15 * 4 + 0,15 * 5 + 0,2 * 4 + 0,25 * 3 + 0,15 * 4 = 3,9$$

$$I_{\text{пр-исп3}} = 0,1 * 5 + 0,15 * 5 + 0,15 * 5 + 0,20 * 4 + 0,25 * 5 + 0,15 * 3 = 4,5$$

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки (Исп. i) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\text{исп 1}} = 3,8 / 0,95 = 4,00$$

$$I_{\text{исп 2}} = 3,9 / 0,99 = 3,94$$

$$I_{\text{исп 3}} = 4,5 / 1,00 = 4,50$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных.

Сравнительная эффективность проекта [118]:

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{t_{\text{исп.1}}}{t_{\text{исп.2}}}$$

Таблица 26 – Сравнительная эффективность разработки

Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Интегральный финансовый показатель разработки	0,95	0,99	1,00
Интегральный ресурсоэффективности показатель разработки	3,80	3,90	4,50
Интегральный показатель эффективности	4,00	3,94	4,50
Сравнительная эффективность вариантов исполнения	0,89	0,87	1

Из таблицы 26 можно видеть, что лучшим исполнением научно-технического исследования является исполнение 3, так как в данном исполнении лучшее обеспечение материалами и оборудованием, следовательно, достигается наибольшая эффективность проделанной работы. В результате проведенной работы была спроектирована и создана конкурентоспособная разработка, отвечающая современным требованиям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения.

5 Социальная ответственность

Обеспечение безопасности жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности является очень важным аспектом любой деятельности. Для этого применяется комплекс мер, содержащий правовые, социально-экономические, организационно-технические, санитарно-гигиенические, лечебно-профилактические, реабилитационные и иные мероприятия.

Объектом исследования данной работы является промышленная установка каталитического риформинга.

Установка предназначена для получения высокооктанового компонента автомобильных бензинов и технического водорода. Водородсодержащий газ (технический водород) используется далее в качестве сырья установки производства водорода или в процессах гидроочистки топлив. Установка каталитического риформинга введена в эксплуатацию в 1978 году [9].

Результаты исследования, в частности оптимальные режимы работы реактора используются на ТОО «Павлодарский нефтехимический завод», г. Павлодар.

Использовалась компьютерная модельная система «Activ», созданная на кафедре химической технологии топливно-химической кибернетики Томского политехнического университета. Система основана на математической модели каталитического риформинга, которая принимает как физические, так и химические механизмы реакции конверсии углеводородной смеси, а также дезактивацию катализатора [113].

5.1 Производственная безопасность

Таблица 27 – Опасные и вредные факторы по ГОСТ 12.0.003-2015

Источник фактора, наименование видов работ	Факторы (по ГОСТ 12.0.003-2015)		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
Оборудование установки, его техническое обслуживание	<p>1.Повышенный уровень шума;</p> <p>2.Недостаточная освещенность рабочей зоны;</p> <p>3. Повышенная запыленность и загазованность воздуха рабочей зоны</p>	<p>1.Электрический ток</p> <p>2.Процесс ведется под избыточным давлением.</p> <p>3.Опасность термических ожогов.</p> <p>4.Опасность взрыва и пожара.</p>	<p>Параметры безопасности труда устанавливаются ГОСТ 12.0.001-82;</p> <p>Параметры определения шумовых характеристик устанавливаются ГОСТ 12.1.003-2014;</p> <p>Параметры электрического напряжения устанавливаются ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ;</p> <p>Параметры электрического напряжения устанавливаются ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ;</p> <p>Работа с сосудами под давлением устанавливается ПБ 10- 115-96;</p> <p>Опасность термических ожогов устанавливаются по РД 153-34.0-03.702-99;</p> <p>Опасность взрыва и пожара по ГОСТ 12.1.010-76 ССБТ ПДК устанавливаются ГН 2.2.5.1313. -03.</p>

5.1.1 Анализ вредных факторов

Повышенная запыленность и загазованность воздуха рабочей зоны

В соответствии с ГОСТ 31378-2009 [120] нефть и нефтепродукты представляет собой темную, горючую жидкость со специфическим запахом. Цвет и запах нефти обуславливается присутствием азотсодержащими, серосодержащими и кислородсодержащими компонентами.

Нефть и нефтепродукты содержат легкоиспаряющиеся вещества, опасные для здоровья и жизни человека.

Нефть относится, по степени воздействия на организм человека, относится к 3-му классу опасности в соответствии ГОСТ 12.1.007-76 [121].

Класс опасности вредных веществ устанавливаются в зависимости от норм и показателей, указанных в таблице 28.

Таблица 28 – Класс опасности вредных веществ по ГОСТ 12.1.007 -76 [121]

Наименование показателей	Норма для класса опасности			
	1	2	3	4
Предельно допустимая концентрация (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	Менее 0,1	0,1 - 1	1,1 - 10	Более 10
Средняя смертельная доза при введении в желудок, мг/кг	Менее 15	15 – 150	151 - 5000	Более 5000
Средняя смертельная доза при нанесении на кожу, мг/кг	Менее 100	100 - 500	501 - 2500	Более 2500
Средняя Смертельная концентрация в воздухе, мг/м ³	Менее 500	500 - 5000	5001 - 500000	Более 50000

Коэффициент возможности ингаляционног о отравления (КВИО)	Более 300	300 - 30	29 - 3	Менее 3
Зона острого действия	Менее 6	6 - 18	18,1 - 54	Более 54
Зона хронического действия	Более 10	10 - 5	4,9 – 2,5	Менее 2,5

Воздействие на организм человека:

Нефть и нефтепродукты при перекачке и отборе проб относятся к 3-му классу опасности, ПДК аэрозоля нефти в воздухе рабочей зоны не более 10 мг/м³ [122].

При хранении и лабораторных испытаниях, нефть относится к 4-му классу опасности с ПДК по алифатическим предельным углеводородам С1 – С10 не более 300 мг/м³ [122].

Нефть и нефтепродукты содержат легкоиспаряющиеся вещества, опасные для здоровья и жизни человека, а также азотсодержащие, серосодержащие и кислородсодержащими компоненты.

Контакт с нефтью вызывает сухость кожи, пигментацию или стойкую эритему, приводит к образованию угрей, бородавок на открытых частях тела.

Острые отравления парами нефти вызывают повышение возбудимости центральной нервной системы, снижение кровяного давления и обоняния.

Предлагаемые средства защиты:

При работе с нефтью и нефтепродуктами применяют средства индивидуальной защиты по ГОСТ 12.4.011-89 [123], ГОСТ 12.4.103-83, ГОСТ 12.4.111-82, ГОСТ 12.4.112-82.

Для индивидуальной защиты в местах с концентрацией паров нефти, превышающей ПДК, применяют противогазы марки БКФ, шланговые противогазы марки ПШ-1 или аналогичные в соответствии с ГОСТ 12.4.034-2017.

Для защиты кожи рук применяют защитные рукавицы, мази и пасты по ГОСТ 12.4.068-79.

Для защиты глаз использовать очки типа ЭП2-80.

Для коллективной защиты от воздействия паров нефти помещения, в которых проводят работы, должны быть снабжены приточно-вытяжной вентиляцией с механическим побуждением, отвечающей требованиям ПБ 08-624-03. В местах возможного выделения химических веществ в воздух рабочей зоны должны быть оборудованы местные вытяжные устройства.

Недостаточная освещенность

Для нормализации визуальной обстановки в рабочих помещениях представляют собой осветительные проемы, фонари, прожекторы, защитные устройства.

Таблица 29 – Нормы освещенности рабочих мест по ГОСТ Р 55710-2013 [124]

Наименование помещений, зрительной работы и вида деятельности	$E_{экс}$, лк	U_0 , не менее	R, не более	R_a , не менее	K_p , %, не более
Производственные процессы с дистанционным управлением.	50	0,4	-	20	-
Процессы с частичным применением ручного труда.	150		28	40	
Постоянная ручная работа на производственных установках.	300	0,6	22	80	20
Лаборатории	500		16		

Повышенный уровень шума на производстве

Основным источником шума является насосная внутренней перекачки (НВП), насосная магистральной перекачки (НМП), площадка печей трубчатых блочных (ПТБ). Нормирующими характеристиками постоянного шума на рабочих местах являются уровни звуковых давлений в октановых полосах 78 дБА со среднегеометрическими частотами 500 Гц.

А нормирующий уровень 80 дБА. Следовательно, уровень шума соответствует ГОСТ 12.1.003-2014 [125].

Основные организационные мероприятия по борьбе с шумом следующие [126]:

- размещения оборудования, являющегося источником шума, в отдельных помещениях;
- расположение цехов с повышенным уровнем шума в отделении от малошумных помещений;
- применение индивидуальных средств защиты от шума и вибрации, проведение санитарно-профилактических мероприятий для рабочих, занятых на вибро-акустически активном оборудовании.

5.1.2 Анализ опасных факторов

Электробезопасность

Источниками электрической опасности являются:

- оголенные части проводов или отсутствие изоляции;
- отсутствие заземления;
- замыкания;
- статическое напряжение.

От токоведущих частей электроустановок человека защищают изолирующие защитные средства. Они подразделяются на основные и дополнительные. Основными изолирующими средствами защиты разрешается прикасаться к токоведущим частям электроустановок, имеющих рабочее напряжение до 1000 Вольт. В первую очередь, к таким защитным средствам относится слесарно-монтажный инструмент, снабженный изолирующими рукоятками – плоскогубцы, ножи, отвертки и т.п.

Электробезопасность работающего персонала и посторонних лиц должна обеспечиваться выполнением следующих мероприятий:

1. Соблюдение соответствующих расстояний до токоведущих частей;
2. Изоляция токопроводимых частей;
3. Применение блокировки аппаратов и ограждающих устройств для предотвращения ошибочных операций и доступа к токоведущим частям;
4. Использование предупреждающей сигнализации, надписей и плакатов;

5. Применение устройств для снижения напряженности электрических и магнитных полей до допустимых значений;

6. Использование средств защиты и приспособлений.

Все помещения должны соответствовать требованиям электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ [127]:

- Все электрооборудование с напряжением свыше 36 В, а также оборудование и механизмы, которые могут оказаться под напряжением, должны быть надежно заземлены.
- Для отключения электросетей на вводах должны быть рубильники или другие доступные устройства. Отключение всей сети, за исключением дежурного освещения производится общим рубильником.

В целях предотвращения электротравматизма запрещается:

- работать на неисправных электрических приборах и установках;
- перегружать электросеть;
- переносить и оставлять без надзора включенные электроприборы;
- работать вблизи открытых частей электроустановок, прикасаться к ним;
- загромождать подходы к электрическим устройствам.
- запрещается прикасаться к корпусу поврежденного прибора или токоведущим частям с нарушенной изоляцией и одновременно к заземленному оборудованию .

Пожарная безопасность

Причины возникновения пожаровзрывоопасной ситуации [128]:

- разгерметизация трубопроводов в местах соединения;
- проведение огневых работ без первичных средств пожаротушения;
- разгерметизация оборудования с возгоранием;
- большое количество резервуаров, емкостей и аппаратов, в которых имеются пожароопасные продукты под высоким давлением и высокой температуре, разветвленная сеть технологических трубопроводов с многочисленной запорно-пусковой и регулирующей арматурой и контрольно-измерительными приборами;
- высокая теплота сгорания веществ и материалов.

Таблица 30 – Доля каждой причины в общем числе аварий [128]

Причины аварийной ситуации	Доля от общего числа аварий, %
Пожары, вспышки, загорания	58,5
Аварийная загазованность	17,9

Взрывы и хлопки	15,1
Прочие	8,5

В свою очередь, пожары, взрывы и аварийная загазованность могут быть следствием возникновения следующих аварийных ситуаций:

- использование неисправного оборудования;
- нарушение технологического режима;
- пуск неисправной технологической линии (аппарата) установки;
- нарушение правил ремонтных работ;
- несоблюдение правил останова технологической установки.

На основании анализа пожарной опасности технологического процесса, с учетом режимов работы технологического оборудования проведем пожарно-профилактические мероприятия.

Таблица 31 – Пожаро – профилактические мероприятия [129]

Наименование технического оборудования	Пожара-профилактические мероприятия
Сепараторы: - защита аппаратов от перепада давления; - контроль температуры; - контроль уровня внутри аппарата;	Устанавливаются предохранительные клапана (ПК); Контроль температуры среды в аппарате. Предусмотрен контроль уровня внутри аппарата.
Резервуары вертикальные стальные (РВС): - оборудованы аварийным сливом; - контроль уровня нефтепродуктов;	Оборудуются сигнализацией по верхнему и нижнему пределу.
Печи ПТБ: - контроль температуры нефти на входе и выходе; - контроль давления топливного газа; - контроль давления воздуха на горелки; - контроль температуры дымовых газов на выходе из печи; - контроль пламени на горелках печи;	Установка приборов КИПиА; Требуется контроль температуры по максимальному и минимальному пределу; Требуется контроль давления по максимальному и минимальному пределу;

Термическая опасность. Повышенная температура поверхностей

Источником термической опасности в соответствии с инструкцией по оказанию первой помощи при несчастных случаях на производстве [130] могут являться:

- соединительные магистрали передачи жидкостей, нагретых до высокой температуры;
- нагретые поверхности узлов электрооборудования и гидрооборудования;

- опасность выплеска жидкости под высоким давлением.

После контакта с данным видом термической опасности, вызывает у человека покраснение кожи, возникновение волдырей, повреждение слоя эпидермиса. Так же получение степени ожога (1,2,3,4) .

Для защиты рабочих от термической опасности изолируют трубные обвязки, установленные рядом с рабочим местом оператора.

Расположение рабочего места на высоте

На основании Приказа №155н [131] работы, выполняемые на высоте более 2 м, относятся к опасным производственным факторам. Аппараты, обслуживаемые на высоте, должны быть оснащены защитным ограждением. При невозможности устройства ограждений работы должны выполняться с применением предохранительного пояса и страховочного каната.

Сосуды, работающие под давлением

В соответствии с ПБ 03-576-03 [132] к сосудам, работающим под давлением, относят герметически закрытые емкости для ведения технологических процессов, а также для хранения и перевозки сжатых, сжиженных и растворенных газов и жидкостей под давлением.

Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением распространяются на сосуды, работающие под давлением более 0,7 кг/см².

Сосуды, работающие под избыточным давлением, подлежат техническому освидетельствованию (наружному внутреннему осмотру каждые 2 года и гидравлическому испытанию раз в 8 лет).

На каждый сосуд, работающий под давлением, на видном месте должна быть прикреплена металлическая пластина с нанесёнными клеймами следующих паспортных данных:

- наименование или обозначение сосуда;
- рабочее давление, МПа (кг/см²);
- расчётное давление, МПа (кг/см²);
- давление при гидроиспытании, МПа (кг/см²);
- допустимая максимальная и (или) минимальная рабочая температура стенки, °С.

Для управления работой и обеспечения безопасных условий эксплуатации сосуда должны быть оборудованы приборами контроля давления и температуры среды, предохранительными клапанами, запорной арматурой.

5.2 Экологическая безопасность

Нефтеперерабатывающая промышленность не является безотходным процессом. При переработке нефти так же возможны выбросы в атмосферу. Экология переработки нефти включает в себя проблемы загрязнения атмосферы, гидросферы и литосферы.

Для промышленных объектов и производств, сооружений, являющихся источниками воздействия на среду обитания и здоровье человека устанавливаются следующие ориентировочные размеры санитарно-защитных зон:

- промышленный объект четвертого класса – 100 м.

Также в таблице 32 представлены рекомендуемые минимальные расстояния от магистральных трубопроводов для транспортирования нефти .

Таблица 32 – Рекомендуемые минимальные расстояния от магистральных трубопроводов для транспортирования нефти по СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 [133]

Элементы застройки	Расстояние в м при диаметре труб, мм			
	До 300	300-600	600-1000	1000-1400
Города и поселки	75	100	150	200
Отдельные малоэтажные жилища	50	50	75	100
Гидротехнические сооружения	300	300	300	300
Водозаборы	3000	3000	3000	3000

Воздействие объекта на атмосферу

Основные источники загрязнения при переработке нефти это:

- диоксид азота;
- углерод черный (сажа);
- оксид углерода
- метан;
- бензапирен.

Таблица 33 – Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест по ГН 2.1.6.1338-03 [134]

Наименование вещества	Формула	Величина ПДК, мг/м ³		Класс опасности
		Максимальная разовая	Средне суточная	
Оксид углерода	CO	5	3	4
Диоксид серы	SO ₂	0,5	0,1	3
Диоксины	C ₁₂ H ₁₄ C ₁₄ O ₂	-	0,5 пг/м ³	1
Оксид азота	NO ₂	0,085	0,04	2
Дигидросульфид	H ₂ S	0,008	-	3

Воздействие объекта на гидросферу

Загрязненные стоки на установке образуются за счет конденсации насыщенного водяного пара, используемого для пропарки оборудования, либо при отгрузке нефти.

Для предотвращения попадания вредных веществ в водоемы за пределы производственной площадки, предусмотрено [135]:

- обвалование площадок, где возможен разлив продукта;
- дренажные емкости для сбора возможных разливов продукта и загрязнения при этом дождевых и талых вод и последующем отведением их в систему ППД для совместного использования в технологическом процессе.

Сточные воды канализации проходят механическую очистку и доочистку на биологических очистных сооружениях завода .

Воздействие объекта на литосферу:

На предприятии только в процессе глубокого обессоливания и обезвоживания нефти выделяется около 26-30 т. твердых солей и механических примесей, содержащих в своем составе до 35% смеси углеводородов и 35-60% воды.

Таким образом, нефтеперерабатывающее предприятие "вырабатывают" более 100 т в сутки твердых, нефтесодержащих и пожароопасных отходов.

Таблица 34 – Утилизация твердых отходов [136]

Наименование отхода	Место складирования, транспортировка	Периодичность образования	Место захоронения, утилизация

Нефтешлам	Специально оборудованная площадка с контейнерами для сбора отходов.	Постоянно. Чистка и вывоз шлама с установки в период ремонта и чистки оборудования.	Вывоз на специально отведенное место для захоронения.
Люминесцентные ртутьсодержащие трубки отработанные и брак	В закрытой таре отдельно(тара завода – изготовителя)	Периодически.	Отходы передают на пункт приема ртутьсодержащих отходов в п.Пионерном ООО «ТКС», с последующей передачей ООО «ТРАНССИБ» на демеркуризацию (обезвреживание)
Прочие отходы нефтепродуктов, продуктов переработки нефти, угля, газа, горючих сланцев и торфа (Грунт, загрязненный нефтепродуктами)	Места накопления отсутствуют	Периодически	Накопление не осуществляется. Сразу после образования вывозится для обезвреживания на шламонакопитель ВГНМ ООО «ССЭ»
Мусор от бытовых помещений организаций несортированный (исключая крупногабаритный) *	В закрытой таре в смеси (контейнер V=0.7м ³ , 3 шт.)	1 неделя	Накопление осуществляется в металлических контейнерах. По мере накопления вывозятся для захоронения на полигон ТБО ВГНМ

5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Нефтеперерабатывающая промышленность является объектом техногенной опасности, т.е. объектом, на котором хранят, перерабатывают, используют или транспортируют опасные химические вещества, при аварии на котором или при разрушении которого может произойти гибель или

химическое заражение людей, растений, а также химическое заражение окружающей среды.

В таблице 35 приведены возможные аварийные ситуации и способы устранения [137].

Таблица 35 – Возможные виды аварийного состояния производства и способы их устранения [137]

Возможные производственные аварийные ситуации	Причины возникновения производственных аварийных ситуаций	Действия персонала по предупреждению и устранению производственных аварийных ситуаций
Взрывы, пожары, разгерметизация трубопровода	Несоблюдение режима ведения процесса, разгерметизация оборудования и трубопроводов, разлив взрыво-пожароопасных веществ	<ol style="list-style-type: none"> 1. Необходимо вызвать пожарную охрану и бригаду скорой помощи; 2. Включение звуковой аварийной сигнализации. 3. Перекрыть подачу теплоносителей. 4. Прекратить подачу сырья. 5. Сброс давления на факел. 6. Остановка остального оборудования.
Протечки в запорно-регулирующей арматуре или в аппаратах	Разгерметизация запорно-регулирующей арматуры или аппаратов	<ol style="list-style-type: none"> 1. Сообщить начальнику цеха или мастеру установки; 2. Ликвидация протечек с остановкой оборудования (если не возможно устранить по другому) 3. Ликвидировать протечки без остановки оборудования.
Сбой системы электроснабжения	Неполадки в системе электроснабжения	<ol style="list-style-type: none"> 1. Сообщить начальнику цеха или мастеру установки; 2. Перекрыть подачу топлива к горелкам печей. 3. Подать у пара на паровую завесу печей. 4. Проконтролировать отключение всего насосно-компрессорного оборудования.
Увеличение содержания нефтепродуктов в подтоварной воде	Низкий уровень раздела фаз	<ol style="list-style-type: none"> 1. Поднять уровень раздела фаз в соответствии с НТР; 2. Проверить работу регуляторов уровня в аппарате.
Унос сырья	Превышение уровня сырья аппарате	<ol style="list-style-type: none"> 1. Отрегулировать уровень сырьяв аппарате в соответствии с НТР. 2. Проверить работу отсечного клапана

Повышенная вибрация насоса	Неправильная центровка электродвигателя с насосом	Отцентрировать насос
Давление на приеме насоса ниже нормы	<ol style="list-style-type: none"> 1. Нарушение режима сепарации; 2. Засорен фильтр входного трубопровода; 3. Неисправность или неполное открытие задвижки; 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Отрегулировать режим сепарации; 2. Очистить сетку; 3. Открыть задвижку, отремонтировать задвижку;

Первичные средства пожаротушения:

Здания, сооружения, помещения, технологические установки должны быть обеспечены первичными средствами пожаротушения: огнетушителями, ящиками с песком, асбестовое полотно, грубошерстная ткань, войлок (кошма), пожарными ведрами, совковыми лопатами, штыковыми лопатами, пожарным инструментом (крюками, ломami, топорами и т.п.), которые используются для локализации и ликвидации пожаров в начальной стадии их развития.

Таблица 36 – Санитарные характеристики зданий, помещений и наружных установок [137]

Наименование производственных зданий, помещений, наружных установок	Категория взрывопожарной и пожарной опасности помещений, зданий и наружных установок (СП12.13130.2009)	Класс взрывоопасной и пожароопасной зоны	Средства пожаротушения
Площадка технологическая	АН	2-й класс (В-1г)	Пожарные гидранты
Насосная внутренней перекачки	А	2-й класс (В-1а)	Автоматическое пенное пожаротушение (пеногенераторная станция)

Насосная магистральная перекачки	А	2-й класс (В-1а)	Автоматическое пенное пожаротушение (пеногенераторная станция)
Резервуары нефти	АН	2-й класс (В-1г)	Кольца орошения РВС
Пункт нефтеналива	АН	2-й класс (В-1г)	1. Автоматическое паротушение; 2. Пожарные гидранты
Площадка печей ПТБ	АН	2-й класс (В-1а)	1. Автоматическое пенное пожаротушение (пеногенераторная станция); 2. Паровая защита печей.
Операторная	ВЗ	П-Па	Огнетушители порошковые; Огнетушители углекислотные;

5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

На тяжелых и физических работах с вредными (особо вредными), опасными (особо опасными) условиями труда запрещается применение труда женщин [138].

Лицам, не достигших восемнадцатилетнего возраста, работа с вредными (особо вредными), опасными (особо опасными) условиями труда запрещается [138].

При приеме на работу с вредными (особо вредными), опасными (особо опасными) условиями труда проводится обязательные медицинские осмотры работников.

Таким образом, при отнесении условий труда к вредными (особо вредными), опасными (особо опасными) работникам, занятым на рабочем месте, которое относится к вредными (особо вредными), опасными (особо опасными) должны предоставляться компенсации не ниже предусмотренных постановлением Правительства РФ от 20.11.2008 № 870 [139].

В соответствии с п. 1 данного постановления работникам, занятым на перечисленных видах работ, установлены следующие компенсации [139]:

- сокращенная продолжительность рабочего времени – не более 36 часов в неделю в соответствии со ст. 92 ТК РФ;
- ежегодный дополнительный оплачиваемый отпуск – не менее 7 календарных дней;
- повышение оплаты труда – не менее 4% тарифной ставки (оклада), установленной для различных видов работ с нормальными условиями труда.

Заключение

В данной работе для исследования использовалась компьютерная моделирующая программа «Aktiv», разработанная на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета. С ее помощью были проведены расчеты и мониторинг процесса каталитического риформинга.

Объектом исследования данной работы является промышленная установка каталитического риформинга.

Установка предназначена для получения высокооктанового компонента автомобильных бензинов и технического водорода. Водородсодержащий газ (технический водород) используется далее в качестве сырья установки производства водорода или в процессах гидроочистки топлив. Установка каталитического риформинга введена в эксплуатацию в 1978 году [9].

Результаты исследования, в частности оптимальные режимы работы реактора используются на ТОО «Павлодарский нефтехимический завод», г. Павлодар.

Проведя предварительный мониторинг работы установки за отдельно взятый период времени (1.04.14 - 28.10.14) и проанализировав результаты, было замечено, что текущая активность в течение всего исследуемого периода отличается в среднем на 20 % от оптимальной активности, что говорит о том, что установка работает в режиме, близком к оптимальному.

Для оценки степени влияния изменения технологических параметров и состава входного сырья на эксплуатационные характеристики установки в целом, варьировались различные параметры процесса. В результате получено, что с ростом температуры октановое число, рассчитанное по исследовательскому методу, увеличивается. Это объясняется тем, что повышение температуры способствует образованию ароматических углеводородов, а выход риформата уменьшается с ростом температуры. Это явление является следствием того, что при более высоких температурах увеличивается роль реакций гидрокрекинга.

Исследовав влияние расхода сырья на процесс риформинга можно сказать, что увеличение расхода сырья оказывает отрицательное влияние на выход ароматических углеводородов и октановое число катализата.

Проделанные расчеты наглядно демонстрируют возможности использования математической модели процесса и основанной на ней компьютерной программы при решении разнообразных технологических задач. В данном конкретном случае было исследовано влияние технологических параметров на процесс каталитического риформинга.

Подбор оптимальных технологических условий эксплуатации катализатора, обеспечивающих максимальную степень его использования, является многофакторной задачей и зависит, прежде всего, от реакционной способности углеводородов – компонентов сырья.

Также проведена оценка конкурентоспособности процесса риформинга со стационарным слоем катализатора по сравнению с аналогами, рассчитан показатель, оценивающий перспективность данной технологии, который определяет уровень перспективности как «выше среднего». Был составлен перечень этапов работ и определена их трудоемкость, построен календарный план-график выполнения работ, который демонстрирует, что до защиты ВКР остается время для подготовки (около 14 дней). Рассчитан ориентировочный бюджет на создание научной разработки, а также проведена оценка эффективности научного исследования с позиции ресурсосбережения и сравнительная эффективность разработки. Проведен анализ вредных воздействий на рабочем месте и на производстве. Для сокращения неорганизованных выбросов рассмотрены различные мероприятия по охране окружающей среды.

Список использованных источников

1. Ciapetta F, Wallace D. // Catalytic naphtha reforming Catal Rev 1972;5:158–67.
2. George JA, Abdullah MA. // Catalytic naphtha reforming. New York: Marcel Dekker; 2004.
3. Antos GJ, Aitani AM, Parera JM. // Catalytic naphtha reforming. New York: Marcel Dekker Inc.; 1995.
4. Taghvaei H, Mohamadzadeh Shirazi M, Hooshmand N, Rahimpour MR, Jahanmiri A. Experimental investigation of hydrogen production through heavy naphtha cracking in pulsed DBD reactor // Appl Energy 2012;98:3–10.
5. Namioka T, Saito A, Inoue Y, Park Y, Min T, Roh S, et al. Hydrogen-rich gas production from waste plastics by pyrolysis and low-temperature steam reforming over a ruthenium catalyst // Appl Energy 2011;88:2019–26.
6. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Кауфман А.А. Технология переработки нефти, газа и ТГИ. – П.: Недра, 2009. – 832 с.
7. Эрих В.Н., Расина М.Г. Химия и технология нефти и газа. Л.: Химия, 2010. – 368 с.
8. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. Химия и технология. Л.: Химия, 1985. — 213 с.
9. Технологический регламент ТОО «ПНХЗ» комбинированной установки ЛК - 6УС ТОО «ПНХЗ». Секция 200 – Каталитический риформинг. № П1-02.02 СП-301 ТР-1-2-13.
10. Benitez VM, Pieck CL. Influence of indium content on the properties of Pt–Re/ Al₂O₃ naphtha reforming catalysts // Catal Lett 2010;136:45–51.
11. Mazzieri VA, Pieck CL, Vera CR, Yori JC, Grau JM. Effect of Ge content on the metal and acid properties of Pt–Re–Ge/Al₂O₃–Cl catalysts for naphtha reforming // Appl Catal A 2009;353:93–100.
12. Viviana Benitez MB, Mazzieri VA, Especel C, Epron F, Vera CR, Mare' cot P, et al. Preparation of trimetallic Pt–Re–Ge/Al₂O₃ and Pt–Ir–Ge/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts by surface redox reaction // Appl Catal A 2007;319:210–7.

13. Pieck CL, Sad MR, Parera JM. Chlorination of Pt–Re/Al₂O₃ during naphtha reforming // *J Chem Tech Biotechnol* 1996;67:61–6.
14. Haensel V. US Patents 2,479,109; 2,479,110, UOP; 1949.
15. Haensel V. US Patent 2,479,101, UOP; 1949.
16. Borgna A, Garetto TF, Apesteguia CR, Moraweck B. Formation of bimetallic alloys in naphtha reforming Pt–Ge/Al₂O₃ catalysts: an EXAFS study // *Appl Catal A* 1999;182:189–97.
17. D’Ippolito SA, Vera CR, Epron F, Samoila P, Especel C, Mare’ cot P, et al. Influence of tin addition by redox reaction in different media on the catalytic properties of Pt–Re/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts // *Appl Catal A* 2009;370:34–41.
18. Pieck CL, Vera CR, Parea JM, Gimenez GN, Sera LR, Carvalho LS, et al. Metal dispersion and catalytic activity of trimetallic Pt–Re–Sn/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts // *Catal Today* 2005;107–108:637–42.
19. Benitez VM, Vera CR, Rangel MC, Yori JC, Grau JM, Pieck CL. Modification of multimetallic naphtha-reforming catalysts by indium addition // *Ind Eng Chem Res* 2008;48:671–6.
20. Carvalho L, Pieck CL, Rangel MC, Figoli NS, Grau JM, Reyes P, et al. Trimetallic naphtha reforming catalysts. I. Properties of the metal function and influence of the order of addition of the metal precursors on Pt–Re–Sn/gamma.-Al₂O₃–Cl // *Appl Catal A* 2004;269:91–103.
21. Kluskdahl HE. US Patent 3,415,737; 1968.
22. Baghalha M, Mohammadi M, Ghorbanpour A. Coke deposition mechanism on the pores of a commercial Pt–Re/c-Al₂O₃ naphtha reforming catalyst // *Fuel Proces Technol* 2010;91:714–22.
23. Viswanadham N, Kamble R, Sharma A, Kumar M, Saxena AK. Effect of Re on product yields and deactivation patterns of naphtha reforming catalyst // *J Mol Catal A: Chem* 2008;282:74–9.
24. Raffinage CFD. French Patent 2,031,984; 1969.
25. McCallister KR, O’Neal TP. French Patent 2,078,056, UOP; 1971.
26. Sinfelt JH. US Patent 3,953,368, Exxon, 1976.

27. Antos GJ. US Patent 4,032,587; 1976.
28. Boutzeloit M, Benitez VM, Mazzieri VA, Especel C, Epron F, Vera CR, et al. Effect of the method of addition of Ge on the catalytic properties of Pt–Re/Al₂O₃ and Pt–Ir/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts // *Catal Commun* 2006;7:627–32.
29. Bogdan PL, Imai T. US Patent 6,048,449; 2000.
30. Bogdan PL, Imai T. US Patent 5,858,908; 1999.
31. Srinivasan R, Davis BH. The structure of platinum–tin reforming catalysts // *Platinum Metals Rm* 1992;36:151–63.
32. Biloen P, Helle JN, Verbeek H, Dautzenberg FM, Sachtler WMH. The role of rhenium and sulfur in platinum-based hydrocarbon-conversion catalysts // *J Catal* 1980;63:112–8.
33. Menon PG, Froment GF. On the state of Pt in Pt–Re/Al₂O₃ reforming catalyst // *J Mol Catal* 1984;25:59–66.
34. Ribeiro FH, Bonivardi AL, Kim C, Somorlai GA. Transformation of platinum into a stable, high-temperature, dehydrogenation–hydrogenation catalyst by ensemble size reduction with rhenium and sulfur // *J Catal* 1994;150:186–98.
35. Borgna A, Garetto TF, Apesteguía CR. Simultaneous deactivation by coke and sulfur of bimetallic Pt–Re(Ge, Sn)/Al₂O₃ catalysts for n-hexane reforming // *Appl Catal A* 2000;197:11–21.
36. Antos GJ. Patent Number 4,312,788; 1982.
37. Epron F, Carnevillier C, Marécot P. Catalytic properties in n-heptane reforming of Pt–Sn and Pt–Ir–Sn/Al₂O₃ catalysts prepared by surface redox reaction // *Appl Catal A Gen* 2005;295:157–69.
38. Mazzieri VA, Grau JM, Vera CR, Yori JC, Parera JM, Pieck CL. Role of Sn in Pt–Re–Sn/Al₂O₃–Cl catalysts for naphtha reforming // *Catal Today* 2005;107–108:643–50.
39. Mazzieri VA, Grau JM, Vera CR, Yori JC, Parera JM, Pieck CL. Pt–Re–Sn/Al₂O₃ trimetallic catalysts for naphtha reforming processes without presulfiding step // *Appl Catal A Gen* 2005;296:216–21.
40. Kresge CT, Krishnamurthy S, Mchale WD. Patent Number: 4,493,764; 1985.

41. Bogdan PL. US Patent 6,013,173, UOP; 2000.
42. Wilhelm FC. US Patent 3,951,868; 1976.
43. Baird WC, Boyle JP, Swan GA. US Patent 5,269,907, Exxon; 1993.
44. Beltramini J, Tanksale A. Improved performance of naphtha reforming process by the use of metal zeolite composite catalysts. In: Antoine Gédéon PM, Florence B, editors // *Studies in surface science and catalysis*. Elsevier; 2008. p. 1235–8.
45. Beltramini JN, Fang R. Improvement in the performance of naphtha reforming catalysts by the addition of pentasil zeolite. In: Absi-Halabi JBM, Stanislaus A, editors // *Studies in surface science and catalysis*. Elsevier; 1996. p. 465–75.
46. Xing Y, Khare GP, Suib SL. Deactivation of Pt/F-KL zeolite-type naphtha reforming catalysts: in-situ IR and on-line mass spectrometry studies of fluorine loss // *Appl Catal A* 2011;399:179–83.
47. Stijepovic MZ, Ostojic AV, Milenkovic I, Linke P. Development of a kinetic model for catalytic reforming of naphtha and parameter estimation using industrial plant data // *Energy Fuels* 2009;23:979–83.
48. Rodríguez MA, Ancheyta J. Detailed description of kinetic and reactor modeling for naphtha catalytic reforming // *Fuel* 2011;90:3492–508.
49. Ancheyta-Juarez J, Villafuerte-Macias E. Kinetic modeling of naphtha catalytic reforming reactions // *Energy Fuels* 2000;14:1032–7.
50. Marin GB, Froment GF. Reforming of C6 hydrocarbons on a Pt–Al₂O₃ catalyst // *Chem Eng Sci* 1982;37:759–73.
51. Marin GB, Froment GF, Lerou JJ, De Backer W. Simulation of a catalytic naphtha reforming unit // E.F.C.E. Publication series No. 27, VOL. II, Cl 17, Paris; 1983.
52. Smith R. Kinetic analysis of naphtha reforming with platinum catalyst // *Chem Eng Prog* 1959;55:76–80.
53. Jenkins JH, Stephens TW. Kinetics of cat reforming // *Hydrocarbon Proc* 1980;1:163.
54. Froment G. The kinetic of complex catalytic reactions // *Chem Eng Sci* 1987;42:1073.

55. Taskar U, Riggs JB. Modeling and optimization of a semiregenerative catalytic naphtha reformer // *AIChE J* 1997;43:740.
56. Hu Y, Xu W, Su H, Chu J. A dynamic model for naphtha catalytic reformers // In: International conference on control applications, Taipei, Taiwan; 2004.
57. Weifeng H, Hongye S, Yongyou H, Jian C. Lumped kinetics model and its online application to commercial catalytic naphtha reforming process // *Huagong Xuebao/J Chem Ind Eng China* 2006;57:1605–11.
58. Weifeng H, Hongye S, Yongyou U, Jian C. Modeling, simulation and optimization of a whole industrial catalytic naphtha reforming process on Aspen Plus platform // *Chin J Chem Eng* 2006;14:584–91.
59. Arani HM, M Shirvani, Safdarian K, Dorostkar E. Lumping procedure for a kinetic model of catalytic naphtha reforming // *Braz J Chem Eng* 2009;26:723–32.
60. Hongjun Z, Mingliang S, Huixin W, Zeji L. Hongbo. Modeling and simulation of moving bed reactor for catalytic naphtha reforming // *Pet Sci Technol* 2010;28:667–76.
61. Saxena AK, G Das, Goyal HB, Kapoor VK. Simulation and optimisation package for semi-regenerative catalytic reformer // *Hydrocarbon Technol* 1994:71–83 15th August..
62. Vathi GP, Chauthuri KK. Modelling and simulation of commercial catalytic naphtha reformers // *Can J Chem Eng* 1997;75:930–7.
63. Padmavathi G, Chaudhuri KK. Modeling and simulation of commercial catalytic naphtha reformers // *Can J Chem Eng* 1997;75:930.
64. Wang L, Zhang Q, Liang C. A 38-lumped kinetic model for reforming reaction and its application in continuous catalytic reforming // *CIESC J* 2012.
65. Hu S, Zhu XX. Molecular modeling and optimization for catalytic reforming // *Chem Eng Commun* 2004;191:500–12.
66. Krane H, Groh A, Schulman B, Sinfelt J. Reactions in catalytic reforming of naphthas // In: Proceedings of the fifth world petroleum congress, Section III; 1959
67. Henningsen J, Bundgaard-Nielson M. Catalytic reforming // *Brit Chem Eng* 1970;15:1433–6.

68. Ramage MP, Graziani KR, Krubeck FJ. Development of Mobil's kinetic reforming model // Chem Eng Sci 1980;35:41–8.
69. Ramage MP, Graziani KR, Krubeck FJ, Choi BC. A review of Mobil's industrial process modeling philosophy // Adv Chem Eng 1987;13:193.
70. Rahimpour MR, Esmaili S, Bagheri SA. Kinetic and deactivation model for industrial catalytic naphtha reforming // Iran J Sci Tech Trans B Tech 2003;27(B2):279–90.
71. Boyas RS, Froment GF. Fundamental kinetic modeling of catalytic reformer // Ind Eng Chem Res 2009;48:1107–19.
72. Chen Z, Yan Y, Elnashaie S. Catalyst deactivation and engineering control for steam reforming of higher hydrocarbons in a novel membrane reformer // Chem Eng Sci 2004;59:1965–78.
73. Bartholomew CH. Mechanisms of catalyst deactivation // Appl Catal A 2001;212:17–60.
74. Ren XH, Bertmer M, Stapf S, Demco DE, Blümich B, Kern C, et al. Deactivation and regeneration of a naphtha reforming catalyst // Appl Catal A 2002;228:39–52.
75. Barbier J, Marecot P, Martin N, Ellassal L, Maurel. Selective poisoning by coke formation on Pt/Al₂O₃ // Amsterdam: Elsevier Publ. Co; 1980.
76. Barbier J, Corro G, Zhang YR, Bournonville JP, Franck JP. Coke formation on platinum–alumina catalyst of wide varying dispersion // Appl Catal 1985;13:245–55.
77. Garcí'a-Dopico M, Garcia A, Garcí ' a AS. Modelling coke formation and deactivation in a FCCU // Appl Catal A 2006;303:245–50.
78. Bishara A, Stanislaus A, Hussain SS. Effect of feed composition and operating conditions on catalyst deactivation and on product yield and quality during naphtha catalytic reforming // Appl Catal 1984;13:113–25.
79. Figoli NS, Beltramini JN, Barra AF, Martinelli EE, Sad MR, Parera JM. Coke formation over naphtha-reforming catalyst // American Chem Society; 1982 chapter 12..
80. Barbier J. In: Delmon B, Froment GF, editor // Studies in surface science and catalysis, vol. 34. Amsterdam: Elsevier; 1987.

81. Figoli NS, Beltramini JN, Martinelli EE, Aloe PE, Parera JM. Influence of feedstock characteristics on activity and stability of Pt/A12O3–Cl reforming catalyst // *Appl Catal* 1984;11:201–15.
82. Barbier J. Deactivation of reforming catalysts by coking – a review // *Appl Catal* 1986;23:225–43.
83. Mazzieri VA, Pieck CL, Vera CR, Yori JC, Grau JM. Analysis of coke deposition and study of the variables of regeneration and rejuvenation of naphtha reforming trimetallic catalysts // *Catal Today* 2008;133–135:870–8.
84. Zhu X, Li Q, He Y, Cong Y, Yang W. Oxygen permeation and partial oxidation of methane in dual-phase membrane reactors // *Mem Sci* 2010;360:454–60.
85. Pereira CSM, Silva VMTM, Pinhob SP, Rodrigues AE. Batch and continuous studies for ethyl lactate synthesis in a pervaporation membrane reactor // *Mem Sci* 2010;36:43–55.
86. Teixeira M, Madeira LM, Sousa JM, Mendes A. Modeling of a catalytic membrane reactor for CO removal from hydrogen streams – a theoretical study // *Hydrogen Energy* 2010;35:11505–13.
87. Rahimpour MR, Rahmani F, Bayat M. Contribution to emission reduction of CO₂ by a fluidized-bed membrane dual-type reactor in methanol synthesis process // *Chem Eng Process* 2010;49:589–98.
88. Rahimpour MR, Mazinani S, Vaferi B, Baktash MS. Comparison of two different flow types on CO removal along a two-stage hydrogen permselective membrane reactor for methanol synthesis // *Appl Energy* 2011;88:41–51.
89. Rahimpour MR, Dehnavi MR, Allahgholipour F, Iranshahi D, Jokar SM. Assessment and comparison of different catalytic coupling exothermic and endothermic reactions: a review // *Appl Energy* 2012;99:496–512.
90. Choudhary VR, Mulla SAR, Rane VH. Coupling of exothermic and endothermic reactions in oxidative conversion of ethane to ethylene over alkaline earth promoted La₂O₃ catalysts in presence of limited O₂ // *Appl Energy* 2000;66:51–62.
91. Iranshahi D, Pourazadi E, Paymooni K, Rahimpour MR. A novel dynamic membrane reactor concept with radial-flow pattern for reacting material and axial-flow pattern for sweeping gas in catalytic naphtha reformers // *AIChE* 2011;58:1230–47.

92. Iranshahi D, Pourazadi E, Paymooni K, Rahimpour MR. Enhancement of aromatic production in naphtha reforming process by simultaneous operation isothermal and adiabatic reactors // *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:2076–85.
93. Khosravanipour Mostafazadeh A, Rahimpour MR. A membrane catalytic bed concept for naphtha reforming in the presence of catalyst deactivation // *Chem Eng Process Process Intensification* 2009;48:683–94.
94. Patil CS, Annaland MVS, Kuipers JAM. Design of a novel autothermal membrane-assisted fluidized-bed reactor for the production of ultra-pure hydrogen from methane // *Ind Eng Chem Res* 2005;44:9502–12.
95. Mee A. Coupling of steam and dry reforming of methane in catalytic fluidized bed membrane reactors // *Int J Hydrogen Energy* 2004;29:799–808.
96. Rahimpour MR. Enhancement of hydrogen production in a novel fluidizedbed membrane reactor for naphtha reforming // *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:2235–51.
97. Iranshahi D, Pourazadi E, Bahmanpour AM, Rahimpour MR. A comparison of two different flow types on performance of a thermally coupled recuperative reactor containing naphtha reforming process and hydrogenation of nitrobenzene // *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:3483–95.
98. Rahimpour MR, Vakili R, Pourazadi E, Bahmanpour AM, Iranshahi D. Enhancement of hydrogen production via coupling of MCH dehydrogenation reaction and methanol synthesis process by using thermally coupled heat exchanger reactor // *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:3371–83.
99. Iranshahi D, Pourazadi E, Paymooni K, Rahimpour MR. Utilizing DE optimization approach to boost hydrogen and octane number in a novel radial-flow assisted membrane naphtha reactor // *Chem Eng Sci* 2012;68:236–49.
100. Iranshahi D, Pourazadi E, Paymooni K, Rahimpour MR, Jahanmiri A, Moghtaderi B. A dynamic membrane reactor concept for naphtha reforming, considering radial-flow patterns for both sweeping gas and reacting materials // *Chem Eng J* 2011;178:264–75.
101. Streeter V.L., W.E., Bedford K.W. *Fluid mechanics* // WCB McGraw-Hill, Inc. Boston, 1998.
102. Rahimpour MR, Iranshahi D, Bahmanpour AM. Dynamic optimization of a multi-stage spherical, radial flow reactor for the naphtha reforming process in the

presence of catalyst deactivation using differential evolution (DE) method // *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:7498–511.

103. Iranshahi D, Rahimpour MR, Asgari A. A novel dynamic radial-flow, sphericalbed reactor concept for naphtha reforming in the presence of catalyst deactivation // *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:6261–75.

104. Iranshahi D, Pourazadi E, Paymooni K, Bahmanpour AM, Rahimpour MR, Shariati A. Modeling of an axial flow, spherical packed-bed reactor for naphtha reforming process in the presence of the catalyst deactivation // *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:12784–99.

105. Rahimpour MR, Iranshahi D, Pourazadi E, Paymooni K, Bahmanpour AM. The aromatic enhancement in the axial-flow spherical packed-bed membrane naphtha reformers in the presence of catalyst deactivation // *AIChE* 2011;57:3182–98.

106. Rahimpour MR, Iranshahi D, Pourazadi E, Paymooni K. Enhancement in research octane number and hydrogen production via dynamic optimization of a novel spherical axial-flow membrane naphtha reformer // *Ind Eng Chem Res* 2012;51:398–409.

107. Lee JW, Ko YC, Jung YK, Lee KS, Yoon ES. A modeling and simulation study on a naphtha reforming unit with a catalyst circulation and regeneration system // *Comput Chem Eng* 1997;21:1105–10.

108. Mahdavian M, Ftemi S, Fazeliz A. Modeling and simulation of industrial continuous naphtha catalytic reformer accompanied with delumping the naphtha feed // *Int J Chem React Eng* 2010;8. Article A8.

109. Meyers RA. Handbook of petroleum refining processes // New York: McGraw- Hill; 1986. pp. 3.

110. Pins R., Schuit G. Chemistry and chemical engineering of catalytic processes // The Netherlands: Sitjhoff and Noordhoff: Alp hen aan den Rijn; 1980. p. 389.

111. Stijepovic MZ, Linke P, Kijevcanin M. Optimization approach for continuous catalytic regenerative reformer processes // *Energy Fuels* 2010;24:1908–16.

112. Gyngazova MS, Kravtsov AV, Ivanchina ED, Korolenko MV, Chekantsev NV. Reactor modeling and simulation of moving-bed catalytic reforming process // *Chem Eng J* 2011;176–177:134–43.

113. Emilia D. Ivanchina, Ekaterina S. Sharova, Inna V. Yakupova. Mathematical modelling method application for optimisation of catalytic reforming process // Procedia Chemistry 10 (2014) 197 – 202.

118. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / Н.А. Гаврикова, И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2014. – 73 с.

119. Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ «О специальной оценке условий труда».

120. ГОСТ 31378 – 2009. Нефть. Общие технические условия.

121. ГОСТ 12.1.007 – 76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

122. ГН 2.2.5.1313 – 03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

123. ГОСТ 12.4.011–89 ССБТ. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация.

124. ГОСТ Р 55710-2013 «Естественное и искусственное освещение».

125. ГОСТ 12.1.003–2014 ССБТ. Шум. Общие требования безопасности.

126. СП 51.13330.2011. Защита от шума.

127. ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

128. ГОСТ 12.1.004. – 91. Пожарная безопасность. Общие требования.

129. Горячев С.А., Клубань В.С. Пожарная профилактика технологических процессов производств. М.: ВИПТШ МВД СССР, 1983.

130. В. Г. Бубнов, Н. В. Бубнова. Инструкция по оказанию первой помощи при несчастных случаях на производстве. Утверждена ОАО РАО "ЕЭС России" 21.06.2007 г.

131. Приказ №155н «Об утверждении Правил по охране труда при работе на высоте». Утвержден Министерством труда и социальной защиты Российской Федерации от 17.06.2015г.

132. ПБ 03-576-03 «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением».

133. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200–03. Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов.

134. ГН 2.1.6.1338–03. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.

135. ГОСТ 17.1.3.13–86. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнений.

136. Абросимов А.А. Экологические аспекты производства и применения нефтепродуктов. М.: БАРС, 1999 – 732с.

137. ГОСТ Р 22.9.22. – 2014. Безопасность в чрезвычайных ситуациях.

138. ТК РФ. Трудовой кодекс РФ.

139. Постановление Правительства РФ от 20.11.2008 N 870 (ред. от 28.06.2012) "Об установлении сокращенной продолжительности рабочего времени, ежегодного дополнительного оплачиваемого отпуска, повышенной оплаты труда работникам, занятым на тяжелых работах, работах с вредными и (или) опасными и иными особыми условиями труда".

Приложение А

Некоторые из представленных моделей дезактивации катализатора в реакциях каталитического риформинга

Модель дезактивации	Автор
$\%C = 4.99 \times 10^6 e^{-8955/T} p^{-0.94} WHSV^{-1.28} (H_2:naphta)^{-1.33}$	Figoli и др.
$r_c(t) = \frac{dCK}{dt} = k_c \times \exp(-E_c / WAIT / R) A_r^a \times P_h^b (T_{FEL} / T_0)^c \times \vartheta \times \exp(-a \times CK)$	Hu и др.
$\frac{da}{dt} = -K_d \exp\left(-\frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}\right)\right) a^7$	Rahimpour
$r_{coke} = A \cdot P_{H_2}^{-1} \times P_{feed}^{0.75} \times coke^{-1} \times \exp\left(-\frac{37.000}{RT}\right)$	Mieville
$\%C = k \times P^{-0.7}$	Barbier
$\%C = 12.67 - 0.248\overline{BP} + 0.001244\overline{BP}^2$	Figoli и др.
$c_c = k \times t^{1/n}$	Barbier
$Carbon\ on\ catalyst, Wt\% = 104.7 (H/HCmol\ ratio)^{-1.68}$	Bishara и др.
$\frac{dC}{dt} = (k_p p_p + k_A p_A) p_{H_2}^{n_1} C^{n_2} a_c$	Schroder и др.
$\%C = 7.71 P^{-0.96}$	Figoli и др.

$\frac{dC}{dt} = rc^{\circ} \exp(-\alpha C)$	Vathi и др.
$C_{cat} = k_c \sqrt{\frac{t_c}{C_{rc}^n} \exp\left(\frac{-Ecf}{RT_1}\right)}$	Hovd и др.
$Coke = g(Z_1, \dots, Z_n)(C/O)^n (WHSV)^{n-1} e^{\Delta E_c/RT_{rx}}$	Sadeghbeigi
$\%C = 0.30 P_P^{1.54} + 0.01 P_N^{1.86} + 0.85 P_A^{2.84} + 0.97 \times 10^{-16} \overline{BP}^{7.56}$	Figoli и др.
$r_a = \frac{da_a}{dt} = 5.0 \times 10^6 e^{-32.000/RT} a_a C_{ACP}^{0.5}$	Tailleur и др.
$r_m = \frac{da_m}{dt} = 1.2 \times 10^4 e^{-25.000/RT} \frac{a_m C_{ACP}^{0.5}}{1 + 0.000809 P_{H_2}}$ $r_c(z_i, t_j) = \frac{dC}{dt} = \sum_{k=1}^J a_{jk} C(z_i, t_k)$ $C(z_i, t) = \frac{1}{\alpha_{D,C}} \ln \left[1 + \left(\frac{e^{\alpha_{D,C} C(z_p, \tau)} - 1}{\tau} \right) t \right]$	Pauw и др.
$-\frac{da}{dt} = \frac{k_D b_A C_A^2}{1 + b_A C_A + b_E C_E} \frac{a - a_S}{1 - a_S}$	Ostrovskii
$\frac{dC}{dw} = \frac{A e^{-E/RT \times P_{ACP}/P_{H_2}^2}}{u_S} \exp(-\alpha C)$	Liu и др.

Приложение Б

Представленные модели реакторов за последнее время

Режим работы	Конфигурация реактора	Кол-во реакторов	Кинетическая модель	Катализатор	Рабочий диапазон температур	Давление	Автор
SRR	Трубчатый реактор с радиальным потоком	4	Smith	Pt– Re/Al ₂ O 3	468- 521 C	1,408- 1,730 МПа	Liang
SRR	Трубный реактор с термической связью с осевым потоком	3	Smith	Pt– Re/Al ₂ O 3	775- 777 К	3,4-3,7 МПа	Pourazadi
SRR	Мембранный трубчатый реактор с осевым потоком с псевдооживленным слоем	3	Smith	Pt– Re/Al ₂ O 3	775- 777 К	3,4-3,7 МПа	Rahimpour
SRR	Трубный реактор с осевым потоком	1	-	Pt/Si– Al ₂ O ₃	874- 904 C	200-600 psig	Barker
SRR	Трубный реактор с осевым потоком	4	-	Pt– Re/g/Al ₂ O ₃	480- 510 C	1,5-3 МПа	Muktar
SRR	Трубчатый реактор с неподвижным слоем с осевым потоком	3	Padma vathi	Pt– Re/Al ₂ O 3	773 К	3,7 МПа	Behin
SRR	Трубный реактор с осевым потоком с термическим соединением с псевдооживленным слоем	3	Smith	Pt– Re/Al ₂ O	775- 777 К	3,4-3,7 МПа	Pourazadi

				3			
SRR	Трубный реактор с осевым потоком	3	Smith	Pt– Re/Al ₂ O 3	775- 777 K	3,4-3,7 МПа	Fathi
SRR	Трубный реактор с осевым потоком	1	Schroder	Pt– Re/YAl ₂ O ₃	753- 773 K	1,0-1,5 МПа	Schroder
SRR	Трубчатый реактор с неподвижным слоем с осевым потоком	3	Ancheyta	Pt–Re	510 K	10,5 kg/cm ²	Ancheyta
SRR	Трубный реактор с радиальным потоком	3	Smith	Pt– Re/Al ₂ O 3	775- 777 K	3,4-3,7 МПа	Rahimpour
SRR	Трубчатый реактор с неподвижным слоем с осевым потоком	3	Tailleur	PtReCl/A l ₂ O ₃	740- 780 K	13 kg/cm ²	Tailleur
SRR	Термически связанный реактор с осевым потоком	3	Smith	Pt– Re/Al ₂ O 3	775- 777 K	2,0-3,0 МПа	Meidanshahi
SRR	Трубный реактор с осевым потоком	4	-	Pt– Re/Al ₂ O 3	479 C	3,4-3,7 МПа	Otal
SRR	Трубчатый реактор с неподвижным слоем с осевым потоком	3	Taskar		750- 790 K	30 kg/cm ²	Taskar
SRR	Радиально-поточный мембранный трубчатый реактор	3	Smith	Pt– Re/Al ₂ O 3	775- 777 K	3,4-3,7 МПа	Iranshahi
SRR	Трубный реактор с осевым потоком	3	-	Pt/Al ₂ O ₃ –Cl	485- 520 C	0,31 МПа	Sad
SRR	Осевой мембранный трубчатый реактор	3	Smith	Pt– Re/Al ₂ O	775- 777 K	2,6-2,9 МПа	Khosravanipo ur

				3			
SRR	Радиальный проточный трубчатый реактор с неподвижным слоем	3	Mohaddecy	Pt– Re/Al ₂ O 3	497- 515 C	6-10 bar	Mohaddecy
SRR	Трубный реактор с осевым потоком	3	Arani	Pt– Re/Al ₂ O 3	931 K	3,4-3,7 МПа	Arani
SRR	Трубчатый реактор с неподвижным слоем с осевым потоком	1	-	Pt– Re/Al ₂ O 3	540 C	206 psia	Ren
SRR	Сочетание сферического и мембранного трубчатого реакторов	3	Smith	Pt– Re/Al ₂ O 3	775- 777 K	29 bar	Rahimpour
SRR	Трубный реактор с осевым потоком	3	Hu	Pt– Re/Al ₂ O 3	766 K	3,4-3,7 МПа	Hu
SRR	Трубный реактор с осевым потоком	3	-	Pt– Re/Al ₂ O 3	511- 515,2 C	1,54- 2,76 atm. abs	Adžamić
SRR	Радиально-поточный сферический реактор с подвижным слоем	3	Smith	Pt– Re/Al ₂ O 3	775- 777 K	3,4-3,7 МПа	Iranshahi
SRR	Трубный реактор с осевым потоком	1	-	Pt/Y- Al ₂ O ₃	388- 436 C	8 bar	Pauw
SRR	Осевой сферический мембранный реактор	3	Smith	Pt– Re/Al ₂ O 3	775- 777 K	0,17 МПа	Iranshahi
SRR	Трубчатый реактор с осевым потоком	1	-	Pt– Sn/Al ₂ O	515 C	0,35 МПа	Margitfalvi

				3			
SRR	Полностью термически связанная дистиляционная колонна	2	-	Pt– Sn/Al ₂ O 3	84- 170 C	1 МПа	Lee
CCR	Трубчатый реактор с радиальным потоком	4	Hu	Pt– Sn/Al ₂ O 3	520 C	0,35 МПа	Hu
CCR	Радиальный проточный реактор	4	Hongj un	Pt– Sn/Al ₂ O 3	412- 505 C	0,5 МПа	Hongjun
CCR	Трубчатый реактор с радиальным потоком	3	Stijepo vic	Pt– Sn/Al ₂ O 3	733 K	0,7 МПа	Stijepovic
CCR	Проточный реактор с осевым потоком	4	Weifen g	Pt– Sn/Al ₂ O 3	515- 528 C	10,3 bar	Weifeng
CCR	Радиальный проточный реактор	4	Gynga zova	Pt– Sn/Al ₂ O 3	520 C	0,54 МПа	Gyngazova
CCR	Трубчатый реактор с осевым потоком	4	Smith	Pt– Sn/Al ₂ O 3	790 K	23,5- 28,5 МПа	Lid
CCR	Трубчатый реактор с осевым потоком	3	Padma vathi	Pt– Sn/Al ₂ O 3	519 C	8 bar	Mahdavian
CCR	Трубчатый реактор с осевым потоком	4	Smith	Pt– Sn/Al ₂ O 3	503 C	1013 kPa	Askari
CCR	Трубчатый реактор с осевым потоком	1	-	Pt–	515 C	0,5 МПа	Margitfalvi

				Sn/Al ₂ O ₃			
CCR	Реактор с циркулирующим псевдооживленным слоем	1	-	Pt– Re/Al ₂ O ₃	823 К	3,4-3,7 МПа	Chen
CCR	Трубчатый реактор с осевым потоком	4	Wang	Pt– Sn/Al ₂ O ₃	516 C	3,4-3,7 МПа	Wang