

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

Школа Инженерная школа природных ресурсов

Направление подготовки 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Математическое моделирование процесса реформинга

УДК 665.64:519.876

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2К51	Давыденко Марина Анатольевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Долганов Игорь Михайлович	К.Т.Н.		

Консультант

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

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Креницына Зоя Васильевна	К.Т.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД ШБИП	Белоенко Елена Владимировна	К.Т.Н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

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

Томск – 2019 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
P1	Применять базовые и специальные, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в профессиональной деятельности.
P2	Применять знания в области современных химических технологий для решения производственных задач.
P3	Ставить и решать задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии.
P4	Разрабатывать технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование химической технологии
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области современных химических технологий
P6	Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химико-технологическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.
P7	Демонстрировать знания социальных, этических и культурных аспектов профессиональной деятельности.
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.
P9	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.
P10	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.

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

Школа Инженерная школа природных ресурсов

Направление подготовки (специальность) 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

_____ Юрьев Е.М.
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

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

Студенту:

Группа	ФИО
2К51	Давыденко Марине Анатольевне

Тема работы:

Математическое моделирование процесса риформинга	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	От 14.05.2019 г. № 3745/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	24.05.19 г.
--	--------------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе <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. Установка предназначена для получения высокооктанового компонента автомобильных бензинов и технического водорода</p>
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(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).</i></p>	<p>1. Теоретические сведения 1.1 Химические превращения, протекающие в процессе риформинга 1.2 Термодинамика процесса 1.3 Катализаторы процесса 1.3.1 Монометаллические катализаторы 1.3.2 Биметаллические катализаторы 1.3.3 Полиметаллические катализаторы 1.4 Регенерация катализатора 1.5 Влияние основных параметров на процесс каталитического риформинга 1.6 Конфигурация реакторов процесса риформинга</p>

	1.7 Классификация технологий каталитического риформинга 1.8 Модели процесса каталитического риформинга 2. Объект и методы исследования 3. Результаты исследования 3.1 Подбор кинетических параметров 3.2 Исследование влияния технологических режимов 3.3 Исследование влияния состава сырья 3.4 Исследование текущей и оптимальной активности катализатора 3.5 Сравнительный анализ работы катализаторов риформинга 3.6 Прогноз активности катализатора 3.7 Обсуждение результатов
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 и ресурсосбережение	Креницына Зоя Васильевна, к.т.н., доцент ОСГН ШБИП
Социальная ответственность	Белоенко Елена Владимировна, к.т.н., доцент ООД ШБИП
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	14.01.19 г.
---	--------------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Долганов И.М.	к.т.н.		14.01.19 г.

Консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ОХИ ИШПР	Чузлов В.А.	-		14.01.19 г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2К51	Давыденко М.А.		14.01.19 г.

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2К51	Давыденко Марине Анатольевне

Школа	ИШПР	Отделение школы (НОЦ)	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»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах;
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта.
2. Планирование и формирование бюджета научных исследований	Составление календарного плана проекта. Определение бюджета НИ.
3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	Проведение оценки экономической эффективности исследования.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Матрица SWOT
3. Альтернативы проведения НИ
4. График проведения и бюджет 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 ОСГН ШБИП	Креницына Зоя Васильевна	кандидат технических наук, доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2К51	Давыденко Марина Анатольевна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2К51	Давыденко Марине Анатольевне

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

Тема ВКР:

Математическое моделирование процесса каталитического риформинга	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<p>Объект исследования – установка каталитического риформинга.</p> <p>Область применения – нефтеперерабатывающая промышленность.</p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p>1. 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. 	<p>- Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 01.04.2019).</p> <p>- Федеральный закон от 22.07.2008 г. №123 – ФЗ, Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.</p> <p>- Федеральный закон "О специальной оценке условий труда" от 28.12.2013 N 426-ФЗ (последняя редакция)</p> <p>- ГОСТ Р ИСО 6385-2016. Эргономика. Применение эргономических принципов при проектировании производственных систем.</p>
<p>2. Производственная безопасность:</p> <p>2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов</p> <p>2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия</p>	<p>2.1. Опасные и вредные факторы</p> <ul style="list-style-type: none"> – Повышенное давление в аппаратах – Повышенный уровень шума – Взаимодействие с токсическими или ядовитыми химическими веществами – Недостаточная освещенность рабочей зоны – Высокая температура материальных объектов производственной среды – Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека <p>2.2 Процесс является вредным и опасным для здоровья человека,</p>

	необходимо планирование мероприятий для снижения негативного воздействия.
3. Экологическая безопасность:	<p>Основные загрязнители атмосферы в процессе риформинга: сернистый ангидрид; мазутная зола; углерода окись; азота двуокись; азота окись; углеводороды предельные C₁ – C₅; углеводороды предельные C₆ – C₁₀; ксилол.</p> <p>Основные источники вредных выбросов в гидросферу: воды после пропарки и промывки аппаратов, утечки от насосов, а также воды от мытья полов.</p> <p>Загрязнители литосферы: катализаторы риформинга; адсорбенты – цеолиты; отработанные резинотехнические изделия; продукты очистки аппаратов; использованные асбестовые материалы; строительные отходы.</p>
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	<p>Перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения: взрыв парогазового облака, образованного при разгерметизации технологического оборудования; пожар в форме огненного шара при мгновенном разрушении технологического аппарата, содержащего углеводороды в перегретом состоянии; пожар пролива, при разгерметизации аппарата, содержащего жидкие углеводородные фракции с температурой кипения выше температуры окружающей среды.</p> <p>Меры по предупреждению ЧС: применение защитного оборудования; своевременный ремонт и замена старого оборудования; допуск к работе только квалифицированных рабочих.</p>

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД ШБИП	Белоенко Елена Владимировна	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2К51	Давыденко Марина Анатольевна		

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 123 страницы, 36 рисунков, 35 таблиц, 15 формул, 69 источников.

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

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

В процессе исследования были получены кинетические закономерности, с помощью которых было оценено и изучено влияние технологических параметров на установку каталитического риформинга. Проведен сравнительный анализ катализаторов риформинга различных марок. А также выполнен прогнозный расчет оптимальной работы установки.

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.....	11
1. Теоретические сведения	13
1.1 Химические превращения, протекающие в процессе риформинга	16
1.2 Термодинамика процесса	20
1.3 Катализаторы процесса	22
1.3.1 Монометаллические катализаторы	25
1.3.2 Биметаллические катализаторы	25
1.3.3 Полиметаллические катализаторы	27
1.4 Регенерация катализатора	29
1.5 Влияние основных параметров на процесс каталитического риформинга	30
1.6 Конфигурация реакторов процесса риформинга	33
1.6.1 Сферический реактор	33
1.6.2 Мембранный реактор с псевдооживленным слоем катализатора	37
1.6.3 Цилиндрический реактор	40
1.7 Классификация технологий каталитического риформинга	43
1.7.1 Полурегенеративный (SRCRP) каталитический риформинг	43
1.7.2 Циклический (CRCRP) каталитический риформинг	45
1.7.3 Непрерывный регенеративный (CCRRP) процесс риформинга	46
1.8 Модели процесса каталитического риформинга	49
2. Объект и методы исследования	55
3. Результаты исследования	59
3.1 Подбор кинетических параметров	59
3.2 Исследование влияния технологических режимов	62
3.3 Исследование влияния состава сырья	68
3.4 Исследование текущей и оптимальной активности катализатора	70
3.5 Сравнительный анализ работы катализаторов риформинга	74
3.6 Прогноз активности катализатора	79
3.7 Обсуждение результатов	81
4. Потенциальные потребители результатов исследования	83
4.1 SWOT-анализ	84

4.2	Планирование научно-исследовательских работ	87
4.2.1	Структура работ в рамках научного исследования	87
4.2.2	Определение трудоемкости выполнения работ	89
4.2.3	Разработка графика научного исследования	90
4.3	Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	93
4.3.1	Расчет материальных затрат НТИ	93
4.3.2	Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ	94
4.3.3	Основная заработная плата исполнителей темы	94
4.3.4	Дополнительная заработная плата исполнителей темы	96
4.3.5	Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)	97
4.3.6	Накладные расходы	97
4.3.7	Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта .	98
4.4	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	98
5	Социальная ответственность	102
5.1	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	103
5.2	Производственная безопасность	104
5.2.1	Анализ опасных и вредных производственных факторов	104
5.2.2	Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов на исследователя (работающего)	108
5.3	Экологическая безопасность	109
5.4	Безопасность в чрезвычайных ситуациях	112
	Заключение	114
	Список использованных источников	117

Введение

Процесс каталитического риформинга был разработан в середине двадцатого века и продемонстрировал феноменальный рост в период с 1953 по 1959 год. Хотя прошло более 55 лет, этот процесс остается ведущим в производстве высокооктановых компонентов моторных топлив, отдельных ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилола) и водорода.

Если принять во внимание технологический уровень процесса каталитического риформинга, его экономическую и техническую производительность, то можно сказать, что именно этот процесс определяет общую эффективность нефтеперерабатывающих заводов.

В последнее время происходит ужесточение экологических требований к содержанию ароматических углеводородов в высокооктановых бензинах. К тому же большинство промышленных установок России являются устаревшими и требуют модернизации и оптимизации для выпуска качественной продукции, удовлетворяющей современным требованиям. Задачи оптимизации действующих производств по выпуску высокооктановых продуктов, удовлетворяющих нормам, а также разработки новых технологий риформинга являются актуальными в настоящее время как в России, так и за рубежом.

Создание математических моделей помогает во внедрении на производство новых вариантов технологий. Математическое моделирование также позволяет выбрать оптимальные технологические решения, максимально эффективно использующие ресурсы катализаторов.

Актуальность данной работы заключается в установлении кинетических закономерностей промышленного процесса риформинга, которые позволяют рассчитать и исследовать влияние различных параметров на выход и качество продукта риформинга, совершенствовать работу промышленных установок, а также тестировать катализаторы риформинга.

Целью работы является установление кинетических закономерностей промышленного процесса риформинга, а также анализ факторов эффективности работы промышленной установки каталитического риформинга ЛК – 6У ТОО «ПНХЗ».

В процессе исследования была изучена методика расчета работы установки риформинга с помощью компьютерной моделирующей системы «Activ», основанной на нестационарной кинетической модели. Были также решены следующие задачи:

- определение кинетических закономерностей для промышленной установки риформинга;
- анализ влияния изменения состава перерабатываемого сырья и технологических параметров на эффективность работы установки;
- прогнозирование оптимальной активности катализатора и длительности его межрегенерационного периода;
- анализ сводных таблиц, построение графиков и выдача практических рекомендаций для оптимизации промышленной установки процесса риформинга со стационарным слоем катализатора.

1. Теоретические сведения

Процесс каталитического риформинга является важным процессом на нефтеперерабатывающих заводах, которые производят бензин с высоким октановым числом. Риформинг – это переработка низкооктановых лигроиновых и бензиновых фракций для получения следующих продуктов: высокооктановых компонентов бензинов, водородсодержащего газа (используется для гидрогенизационных процессов переработки нефтяного сырья на НПЗ), а также сырья для нефтехимии – легких ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилола.

Основные цели риформинга следующие:

- повышение октанового числа бензинов с целью получения неэтилированного высокооктанового бензина;
- получение ароматических углеводородов;
- получение водородсодержащего газа (ВСГ) для других процессов на НПЗ.

В таблице 1 приведены октановые числа некоторых углеводородов и различных видов топлива.

Таблица 1 – Значения октанового числа углеводородов и различных бензиновых фракций [1]

Наименование	ОЧМ	ОЧИ
1	2	3
н-Гексан	25,0	24,8
Изогексан (2-Метилпентан)	73,0	73,4
н-Гептан	0	0
Изогептан (2,4-Диметилпентан)	82,0	83,1
н-Октан	22,0	10,0
Изооктан (2,2,4-Триметилпентан)	100,0	100,0
н-Нонан	-20,0	-20,0
н-Декан	-30,0	-30,0

Продолжение таблицы 1

1	2	3
Циклопентан	84,0	100,0
Метилциклопентан	81,0	91,3
Циклогексан	77,2	83,0
Бензол	108,0	113,0
Толуол	102,5	115,7
Ксилолы	111	115
Ароматические углеводороды C ₉	101,0	110,0
Ароматические углеводороды C ₁₀	98,0	109,0
Ароматические углеводороды C ₁₁	94,0	105,0
Прямогонные бензины	40-55	42-57
Бензины каталитического риформинга	77-94	84-100
Бензины каткрекинга	74-88	79-93
Бензины термокрекинга	64-69	60-74

Октановые числа прямогонных бензиновых фракций (н.к. – 200 °С) варьируются в пределах 45 – 55 пунктов. Такие низкие октановые числа обусловлены высоким содержанием в бензинах парафиновых и нафтеновых углеводородов. Октановое же число риформата, получаемого на промышленных установках с использованием современных высокоэффективных катализаторов, может достигать порядка 98 – 100 пунктов. В таблице 2 приведены составы нефти до и после риформинга.

Таблица 2 – Изменения в составе нефти в процессе каталитического риформинга [1]

	Сырьё, % об.	Продукт, % об.
Парафины	50	35
Нафтены	40	10
Ароматические углеводороды	10	55

Для процесса риформинга используются разные виды топлива: помимо прямогонных бензинов в качестве сырья выступают также бензины вторичных процессов переработки, например, коксования или термического крекинга .

Как правило, для каталитического риформинга сырьем являются бензиновые фракции с началом кипения в пределах 60 – 63 °С, более легкие фракции не используются, так как в них не содержатся группы углеводородов C₆ и выше, а также они могут вызывать излишнее газообразование [1-2]. Как правило на риформинг направляются фракции с пределами выкипания 85 – 180 °С [3]. Повышать конец кипения не рекомендуется, так как это способствует большему коксообразованию. В то же время повышение начала кипения увеличивает выход бензина вследствие большего содержания тяжелых нафтеновых и парафиновых углеводородов, которые легче подвергаются ароматизации. Однако фракции с началом кипения 105 или 140 °С используются, когда легкие фракции (62 – 105 °С, 105 – 140 °С) направляют на получение индивидуальных ароматических углеводородов [1].

Большое значение имеет углеводородный состав исходного бензина. Бензиновые фракцию разделяют на бедные и богатые по содержанию в них ароматических и нафтеновых углеводородов. Если в сырье преобладают группы нафтеновых и ароматических углеводородов, то процесс характеризуется большей селективностью, то есть увеличивается выход катализата и, соответственно, уменьшается выход продукта побочных реакций гидрокрекинга – углеводородного газа [4]. Рисунок 1 показывает влияние состава сырья на относительную глубину превращения его компонентов при одинаковых условиях процесса риформинга.

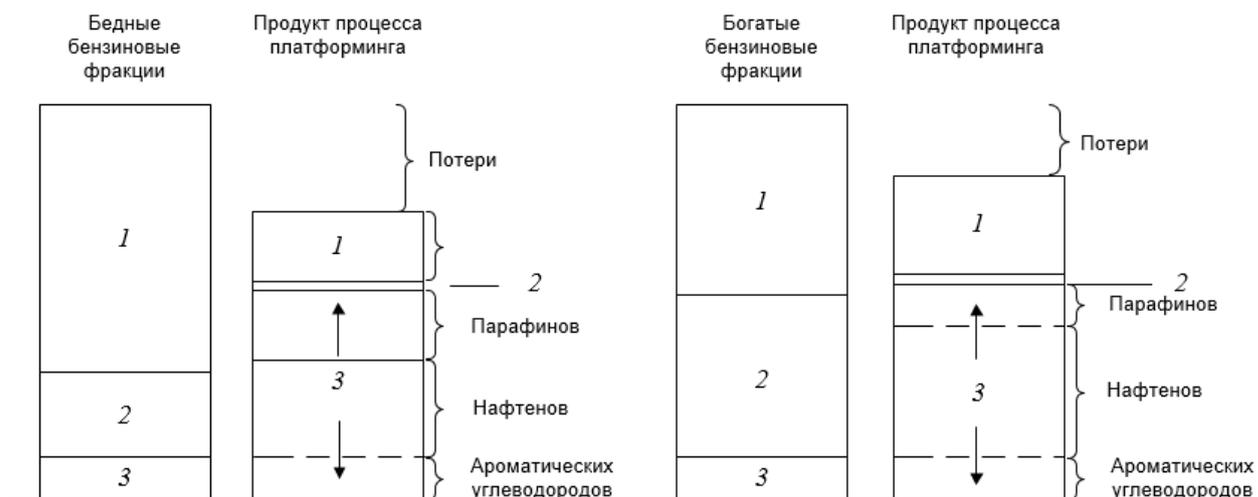


Рисунок 1 – Типичная глубина превращения компонентов бедных и богатых бензиновых фракций [4]:

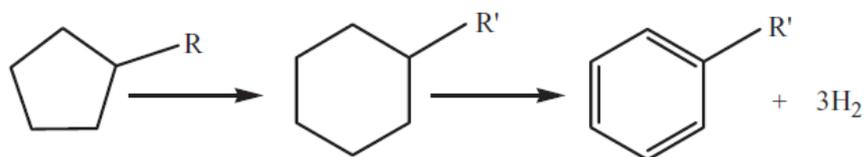
1 – парафины; 2 – нафтены; 3 – ароматические углеводороды

Каталитический риформинг позволяет получать ценное сырье нефтехимии – индивидуальные ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол, этилбензол и изомеры ксилола, причем в таком случае сырьем процесса будут являться более узкие фракции: для получения бензола – бензиновые фракции 62 – 85 °С, толуола – фракции 85 – 105 °С, ксилолов – фракции 105 – 140 °С [5]. Для предотвращения дезактивации катализатора в сырье ограничивается содержание серы (не более 0,00005÷0,0010 % в зависимости от типа катализатора) и азота (не более 0,0001%).

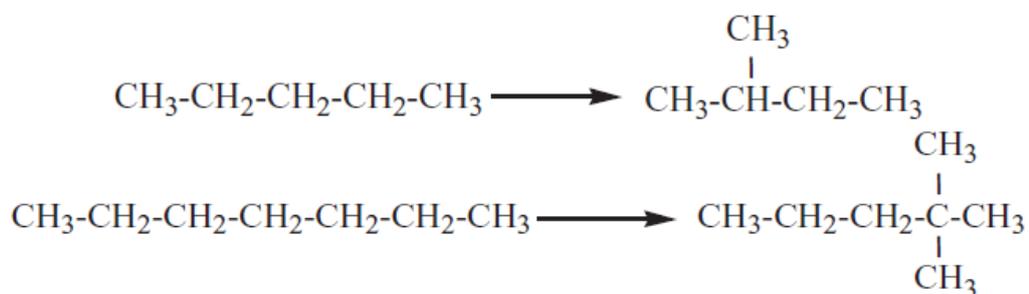
1.1 Химические превращения, протекающие в процессе риформинга

В процессе каталитического риформинга протекают каталитические реакции для преобразования, главным образом, низкооктановых прямогонных бензинов в высокооктановые компоненты товарных бензинов. Все реакции процесса риформинга можно разбить на четыре категории: дегидроциклизация, дегидрирование, изомеризация, крекинг. Реакции протекают на поверхности катализаторов, которые содержат активные центры двух типов – кислотные и металлические [6]. Скорость реакций зависит от следующих факторов: качества

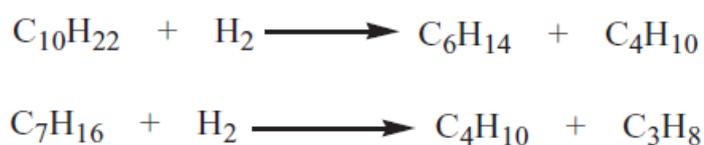
3. *Дегидроизомеризация алкилциклопентанов.* Алкилциклопентаны, подвергаются дегидроизомеризации, чтобы получить алкилциклогексановое промежуточное соединение перед дегидрированием до ароматических соединений.



4. *Изомеризация парафинов.* Парафины изомеризуются с образованием молекул с разветвленным строением, то есть изопарафинов. Реакции изомеризации характеризуются быстрой скоростью протекания, а также небольшим тепловым эффектом [6].



5. *Гидрокрекинг парафинов.* Парафины подвергаются гидрокрекингу с образованием более мелких молекул. Эта реакция является единственной из всех реакций риформинга, которая потребляет водород и является экзотермической.



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

Реакции дегидрирования, дегидроциклизации, дегидроизомеризации эндотермичны, протекают с отрицательным тепловым эффектом, реакции изомеризации обладают низким тепловым эффектом, близким к нулю (таблица 2). Реакции с выделением тепла – реакции гидрокрекинга, выделяющееся тепло данных реакций частично компенсирует затрату тепла на 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.

В таблице 3 представлены скорости основных реакций риформинга для углеводородов C₆-C₇ относительно скорости реакции дегидроциклизации н-гексана [1].

Таблица 3 – Относительные скорости и тепловые эффекты реакций риформинга [1]

Наименование реакции	Углеводород		H, кДж/моль
	C ₆	C ₇	
Дегидрирование углеводородов нафтеновой группы	100	120	+221
Дегидроциклизация парафинов нормального строения	1	4	+260
Дегидроциклизация нафтенов	5	3	-43,9
Изомеризация парафинов нормального строения	10	13	-4,6
Изомеризация нафтенов	10	13	-15,6
Гидрокрекинг парафинов	3	4	-56,4

Реакции парафиновых углеводородов C₆ и C₇ протекают с различными скоростями.

Скорость гидрокрекинга н-гексана в три раза превышает скорость его дегидроциклизации, поэтому преобразуется в ароматические соединения лишь малая часть гексана. В то же время, отношение скоростей дегидроциклизации н-гептана к н-гексану равно четырем, это говорит о том, что гептан легче подвергается реакциям реформации, нежели гексан.

Различия в скорости протекания реакций существуют также между нафтенами: алкилциклопентанами и алкилциклогексанами. Алкилциклопентананы реагируют достаточно медленно, притом реакция может идти в двух направлениях [4]. Желательной является реакция изомеризации до алкилциклогексана с последующим дегидрированием до ароматических соединений. Дециклизация ациклогексанов с образованием парафинов

является нежелательной реакцией в процессе риформинга, так как уменьшает содержание ароматических соединений в продукте и отрицательно влияет на октановое число риформата [4-5]. Что же касается алкилциклогексанов, то реакции дегидрирования до ароматических углеводородов для них протекают быстро и почти полностью.

В реакциях ароматизации наименьшей активностью и избирательностью обладают парафины, поэтому сырье, в котором преобладает данная группа углеводородов является наиболее трудно перерабатываемым. Алкилциклопентаны характеризуются большей активностью и избирательностью по сравнению с парафинами, однако могут давать значительный выход неароматических соединений в процессе риформинга. Наиболее оптимальным сырьем для данного процесса являются алкилциклогексаны, быстро преобразующиеся и дающие высокий выход ароматических углеводородов.

1.2 Термодинамика процесса

Наиболее быстрые реакции (то есть дегидрирование нафтенов) достигают термодинамического равновесия, тогда как другие контролируются кинетикой. Повышение температуры реакции и понижение давления оказывают положительное влияние на скорость реакции и термодинамическую осуществимость дегидрирования нафтенов (наиболее важная реакция в каталитическом риформинге). Влияние этих переменных на термодинамическое равновесие для других реакций слабее.

В таблице 4 представлен суммарный термодинамический эффект основных реакций риформинга.

Таблица 4 – Общее термодинамическое сравнение основных реакций каталитического риформинга [7]

	Скорость реакции	Теплота реакции	Термодинамическое равновесие
Дегидрирование нафтеновых	Очень быстрая	Сильно эндотермическая	Достигается
Изомеризация нафтеновых	Быстрая	Слабо экзотермическая	Достигается
Изомеризация парафиновых	Быстрая	Слабо экзотермическая	Достигается
Дегидроциклизация парафиновых	Медленная	Сильно эндотермическая	Не достигается
Дегидрогенизация парафиновых	Очень быстрая	Эндотермическая	Не достигается
Гидрокрекинг	Очень медленная	Экзотермическая	Не достигается

Другие эффекты следующие [7,8-13]:

- Дегидрирование нафтенов и парафинов происходит быстро, и равновесные концентрации устанавливаются в начальных частях слоя катализатора.

- Олефины легко гидрируются, и в равновесии могут существовать только небольшие концентрации.

- Изомеризация парафинов является достаточно быстрой реакцией и, прежде всего, термодинамически контролируемой, что означает, что фактические концентрации близки к равновесию.

- Дегидроциклизация парафинов является гораздо более медленной реакцией и кинетически контролируется.

- Скорость гидрокрекинга увеличивается с давлением и снижает выход риформата.

- Коксование происходит очень медленно, но быстро увеличивается при низком давлении водорода и высокой температуре.

Таким образом, крайне желательный технологический режим риформинга характеризуется высокой температурой и низким давлением, однако дезактивация катализатора из-за осаждения кокса в таких условиях

протекает быстро. Кроме того, снижение парциального давления водорода приводит к увеличению скорости ароматизации и снижению скорости гидрокрекинга.

1.3 Катализаторы процесса

Типичными катализаторами, которые используются в каталитическом риформинге, являются монометаллические, биметаллические или триметаллические, такие как платиновые ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$), платино-иридиевые ($\text{Pt-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$) или платино-иридиево-оловянные ($\text{Pt-Ir-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$) соответственно. Носителем чаще всего выступает γ - Al_2O_3 , хотя некоторые катализаторы нанесены на η - Al_2O_3 [9-14,15]. Производительность катализатора с точки зрения его стабильности, селективности и активности может быть улучшена путем модификации его свойств. Наилучшим подходом для достижения высоких выходов и высокого качества риформинга является повышение селективности желаемых реакций за счет баланса между кислотными и металлическими свойствами.

Существует две основные формы катализаторов: цилиндрическая и сферическая. Плотность катализаторов варьируется в диапазоне от 0,5 до 0,8 г/см³. Использование сферических катализаторов, а не экструдата, позволяет избежать пылеобразования и разрушения.

Основные эксплуатационные характеристики катализаторов риформинга следующие [4]:

- Активность – обеспечение необходимой глубины превращения исходного сырья при заданных параметрах; показателем активности в данном случае служит октановое число продукта или содержание в нем ароматических соединений;
- Селективность – обеспечение максимальных выходов катализата и водорода;

- Стабильность – способность сохранять изначальную селективность и активность во времени.

В настоящее время существует шесть международных поставщиков катализаторов риформинга, производящих более 80 различных типов катализаторов, подходящих для различных условий применения и для различных видов сырья [7,15]. Поставщики катализаторов риформинга продолжают разрабатывать новые рецептуры катализаторов, предназначенные для решения широкого круга задач.

Многие из этих проблем связаны с экологическими нормами, которые нефтеперерабатывающие заводы соблюдали и будут обязаны соблюдать в течение ближайших нескольких лет. Таблица 5 представляет сборник промышленных катализаторов риформинга. Список содержит информацию о поставщиках, типе катализатора и других выбранных свойствах катализатора.

Таблица 5 – Список промышленных катализаторов риформинга [7]

Обозначение катализатора	Тип катализатора	Применение катализатора или тип процесса	Активные вещества на оксиде алюминия
1	2	3	4
<i>Axens</i>			
AR-405, -501	Биметаллический сферический	Производство ароматики	Pt–Sn
CR-201, -301, -401	Биметаллический	Непрерывный	Pt–Sn
CR-502	Монометаллический	Циклический, полурегенеративный	Pt
CR-701, -702	Биметаллический	Непрерывный	Pt–Sn
RG-412	Монометаллический	Полурегенеративный	Pt
RG-534	Биметаллический	Циклический	Pt–Re
RG-492	Биметаллический	Полурегенеративный	Pt–Re
RG-534	Монометаллический	Циклический	Pt
RG-582, -682	Биметаллический	Полурегенеративный	Pt–Re
<i>Criterion Catalyst Co.</i>			
P-15	Монометаллический	Полурегенеративный	Pt–Cl
P-93, -96	Монометаллический		
PHF-43, -46	Монометаллический		
PR-9, -11	Полиметаллический	Непрерывный	Pt–Sn–Cl

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4
PR-28, -291	Полиметаллический	Непрерывный	Pt-Sn-Cl
PS-7, -10, -20, -30, -40	Полиметаллический		
<i>Exxon Mobil Research & Engineering</i>			
KX-120; KX-130	Полиметаллический	Циклический, полурегенеративный	Pt-Re-Cl
KX-130	Полиметаллический		Pt-Ir-Cl
KX-160, 170	Полиметаллический	Циклический, полурегенеративный	Pt-Re-Cl
KX-190	Полиметаллический	Циклический	Pt-Sn
<i>Indian Petrochemicals Corp.</i>			
IRC-1001	Монометаллический	Полурегенеративный	Pt-Cl
IRC-1002	Монометаллический		Pt-Cl
IPR-2001	Биметаллический	Непрерывный	Pt-Re-Cl
IPR-3001	Полиметаллический	Непрерывный	Pt-Re
<i>Instituto Mexicano del Petroleo (IMP)</i>			
RNA-1	Биметаллический	Полурегенеративный	Pt-Re
RNA-1(M)	Биметаллический широкого диапазона	Полурегенеративный	
RNA-2	Биметаллический	Производство ароматики	
RNA-4	Биметаллический	Непрерывный	Pt-Sn
<i>UOP</i>			
R-50	Биметаллический	Полурегенеративный	Pt-Re
R-55	Монометаллический		Pt
R-56	Биметаллический		Pt-Re
R-62	Биметаллический сферический		Pt-Re
R-72	Фирменный сферический		Pt
R-85	Монометаллический		Pt
R-86	Биметаллический		Pt-Re
R-132, -134	Биметаллический		Непрерывный
R-162, -164	Биметаллический, высокой плотности		
R-232, -234	Биметаллический с низкой коксуемостью		
R-272, -274	Биметаллический с высоким выходом		
RZ-100	Монометаллический	Производство ароматики	

Состав и основные характеристики современных катализаторов риформинга, используемых на нефтеперерабатывающих заводах России представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Основные характеристики катализаторов риформинга [9]

Марка катализатора	Содержание, % (масс.)		Удельная поверхность, м ² /г	Диаметр зерна, мм	Насыпная плотность, кг/м ³
	Pt	Re			
РБ-33У	0,30	0,30	250	1,6	750
RG-682	0,30	0,40	210	1,2	690
PR-9	0,25	0,25	200	1,6	740
R-86	0,25	0,40	180	1,6	720
ТНК – 23 Б	0,25	0,40	250	1,8	650
ПР-71	0,25	0,30	250	1,6	640

1.3.1 Монометаллические катализаторы

В 1950-е годы катализаторы риформинга были, как правило, гетерогенными, монометаллическими и состояли из носителя (обычно хлорированного оксида алюминия) и металла - платины. В монометаллических алюмоплатиновых катализаторах содержание платины составляло примерно 0,3-0,8 % масс, содержание галогена примерно до 1-2 % масс [1,8-10]. Эти катализаторы были способны производить высокооктановые продукты, однако из-за быстрой дезактивации в результате образования кокса, для проведения процесса требовались высокие давления и при этом снижалось октановое число продукта.

1.3.2 Биметаллические катализаторы

В начале 1970-х годов были введены биметаллические катализаторы. Платина и другие металлы (часто рений, олово или иридий) входят в состав большинства промышленных биметаллических катализаторов риформинга.

Платина, входящая в состав катализатора как основной металл, способна увеличивать скорости реакций гидрирования и дегидрирования, а также

замедлять процесс дезактивации катализатора. Платина должна быть диспергирована по поверхности оксида алюминия так, чтобы было доступно максимальное количество активных центров. Механизм замедления процесса дезактивации следующий: водород, что адсорбируется на платине, диссоциирует на атомарный, который затем диффундирует на поверхности катализатора к кислотным центрам, вызывая гидрирование коксогенов и десорбцию их с поверхности катализатора [9]. В связи с этим минимальная концентрация платины определяется необходимостью поддержания поверхности катализатора свободной от коксовых отложений. Повышение концентрации платины в катализаторе приводит к увеличению активности и увеличению октанового числа продукта, однако чрезмерное его содержание приводит к усилению роли побочных реакций расщепления циклоалканов и деметелирования.

Наиболее используемые типы биметаллических катализаторов: Pt,Re/ γ -Al₂O₃, Pt,Ge/ γ -Al₂O₃, Pt,Ir/ γ -Al₂O₃, Pt,Sn/ γ -Al₂O₃ [15-23]. Каталитические металлы добавляются в пропорции менее 1 % от общей массы катализатора, на поверхность наносится от 0,3 до 0,6 % Pt и от 0,3 до 0,5 % сокатализатора в случае биметаллических катализаторов [11]. Содержание галогенов в составе катализатора составляет от 0,3-0,4 до 2 % от общей массы. Как правило, в качестве промотора выбирают хлор или фтор. Применение хлора имеет некоторые преимущества, например, он в меньшей мере способствует реакциям крекинга и в большей степени стабилизирует высокую дисперсность платины за счет образования комплекса с платиной и оксидом алюминия.

Такие металлы, как рений или иридий используются для увеличения срока службы катализатора [22].

Если же вторым металлом служит олово, катализаторы намного более стабильны и обладают гораздо более высокой селективностью в отношении реакций изомеризации и ароматизации. Катализаторы Pt-Sn производят больше бензола из метилциклопентана, они быстрее дегидрируются и медленнее гидрируются [14]. При данной конверсии биметаллические катализаторы дают гораздо более низкие концентрации продуктов крекинга. Олово изменяет

кислотность носителя, что приводит к более высокой селективности к изомеризации и более низкой селективности к крекингу, а также к изменению свойств Pt, что приводит к меньшему самоотравлению.

Катализаторы Pt,Ir/ γ -Al₂O₃ проявляют высокую стабильность и активность в реакциях дегидроциклизации парафинов [22].

Катализатор Pt-Re является наиболее стабильным и предпочтительным в полурегенерационных установках, тогда как Pt-Sn обладает самой высокой селективностью при низком давлении и является лучшим выбором для установок непрерывного риформинга [15].

Присутствие второго металла в катализаторе препятствует рекристаллизации платины, то есть увеличению кристаллов платины со временем и уменьшению количества активных центров. Биметаллические катализаторы имеют высокую термостойкость и повышенную активность диссоциации молекулярного водорода и диффундирования атомарного водорода. В результате образование кокса происходит на большем расстоянии от активных биметаллических центров, что сохраняет высокую активность катализатора даже при большой закоксованности, которая может достигать 20 % масс.

Также наличие сокатализатора позволяет снижать как давление процесса с 3-4 МПа до 2 МПа, так и содержание платины в 1,5 – 1,7 раза, увеличивая при этом выход высокооктанового бензина (ОЧИ – 95) на 6 % [14].

1.3.3 Полиметаллические катализаторы

Бифункциональные триметаллические катализаторы относятся к последним поколениям катализаторов риформинга нефти, используемых для повышения октанового числа реформата. В последнее десятилетие эти катализаторы постепенно вытеснили прежние промышленные биметаллические катализаторы из-за их более высокой стабильности, адаптируемости к различным видам сырья и устойчивости к ядам [23-25].

В настоящее время на промышленных установках каталитического риформинга используются современные триметаллические катализаторы запатентованного состава. Известно, что эти катализаторы имеют состав следующего типа: Pt–Re–M/Al₂O₃. Во многих докладах исследовались характеристики триметаллических систем, таких как Pt–Re–Sn и Pt–Re–Ge/Al₂O₃ [16].

Например, небольшие количества Ge в триметаллических катализаторах Pt–Re–Ge/Al₂O₃ несколько улучшают их свойства по сравнению с характеристиками стандартных биметаллических катализаторов Pt–Re/Al₂O₃. Эти улучшения связаны с качеством продукта риформинга и работой реактора [16-20]. Триметаллический катализатор Pt–Re–Ge/Al₂O₃ с содержанием Ge 0,1% обладает высокой активностью в реакциях риформирования н-гептана, а также характеризуется хорошей селективностью к образованию изопарафинов [16]. Соответственно, риформат содержит меньше ароматических углеводородов и больше разветвленных изопарафинов. Таким образом, продукт риформинга лучше соответствует существующим ограничениям по рецептурам автомобильных бензинов. Пониженные скорости коксования и крекинга улучшают как выход катализата, так и стабильность катализатора, который может работать в течение более длительного времени между регенерациями.

Содержание Ge от 0,1 до 0,6% улучшает стабильность и селективность катализатора по отношению к изопарафинам, но приводит к слишком высокому снижению конверсии по сравнению с исходным биметаллическим катализатором Pt – Re [16].

В тоже время, добавление Sn снижает общую кислотность, особенно блокируя некоторые сильные кислотные участки, ответственные за крекинг и коксование, в то время как более мягкие участки, подходящие для изомеризации и циклизации, остаются. Лучший катализатор - это катализатор с 0,1% Sn.

Sn-Pt-Re/Al₂O₃ обладает самой высокой каталитической активностью в отношении дегидрирования циклогексана, устойчив к отравлению серой и имеет одно из самых высоких значений восстановления активности (гидрированием

отложений серы, образующихся при отравлении). Данный катализатор является наиболее удобным катализатором для n - C_5 изомеризации и для дегидроциклизации n - C_8 с точки зрения активности, селективности и стабильности [18]. Также добавление Sn к катализатору Pt-Re снижает отношение бензол/ i - C_7 , давая продукты с меньшим воздействием на окружающую среду.

1.4 Регенерация катализатора

Во время нормальной работы активность катализатора со временем уменьшается из-за осаждения кокса. Коксование является результатом вторичных реакций углеводородов, в частности олефинов. Активность катализатора периодически восстанавливается путем регенерации (выжигания кокса) при высокой температуре.

Сжигание кокса обычно происходит в диапазоне температур 400–500°C, и при начальной концентрации кислорода 1–2 % мол. [26] Содержание кислорода и температура часто повышаются во время сжигания, чтобы гарантировать, что весь кокс сгорел к концу сжигания. Обычно катализатор можно регенерировать три или четыре раза.

Стадия выжига кокса должна тщательно контролироваться. Реакция сжигания кокса до диоксида углерода и воды является экзотермической, поэтому концентрация кислорода должна поддерживаться на низком уровне, чтобы предотвратить сильное повышение температуры [27]. Чрезмерная температура может вызвать спекание платины или, в более крайних случаях, может вызвать изменение структуры оксида алюминия. Вода, образующаяся при сжигании, также способствует спеканию платины. Поэтому необходим постепенный выжиг. Поскольку платина может агломерироваться даже при относительно умеренных экзотермических условиях, ее необходимо подвергать повторному диспергированию после сжигания углерода.

После выжигания кокса катализатор подвергают оксихлорированию. Данный процесс добавляет хлор к катализатору для повышения его кислотности.

Последним этапом процесса регенерации является восстановление металлов на катализаторе и сульфидирование при необходимости [28].

К катализаторам предъявляются определённые требования в зависимости от способа ведения процесса.

Катализаторы, используемые в полурегенеративных установках, должны иметь длительный эксплуатационный период. В среднем, установка каталитического риформинга требует остановки для регенерации каждые 6-12 месяцев [6].

В установках непрерывной регенерации катализатор протекает через реакторы и непрерывно регенерируется в отдельном аппарате. Чтобы компенсировать дезактивацию катализатора, температуру реактора постоянно повышают до тех пор, пока не будет достигнута максимально допустимая величина, или не будут слишком снижены селективность и октановое число продуктов [29].

1.5 Влияние основных параметров на процесс каталитического риформинга

Основными переменными процесса, которые влияют на производительность установки процесса риформинга, являются давление в реакторе, температура в реакторе, объемная скорость, молярное отношение H_2 /углеводороды и тип катализатора. Взаимосвязь между переменными и производительностью процесса обычно применима как к полурегенеративным режимам работы, так и к режимам непрерывной регенерации [1,7-8].

а) Температура

Температура является наиболее важной переменной в каталитическом риформинге, поскольку качество продукта и выходы сильно зависят от неё.

Средняя температура слоя и средняя температура на входе являются двумя основными параметрами для выражения средней температуры реактора риформинга. Разница между ними заключается в том, что первая представляет интегрированную температуру вдоль слоя катализатора, а вторая рассчитывается с температурой на входе каждого реактора.

Полурегенеративные установки работают при более высокой температуре реактора (от 450 до 525 °С), чем установки непрерывной регенерации (от 525 до 540 °С) [17]. По мере работы установки происходит дезактивация катализатора, поэтому температуру на входе в реакторы повышают на 0,5 – 2,0 °С в месяц без ущерба качеству продукта.

Скорости всех реакций превращения углеводородов увеличиваются при повышении температуры, в том числе скорости реакций гидрокрекинга, которые являются нежелательными при каталитическом риформинге, так как способствуют закоксовыванию катализатора. Повышение скоростей реакций ароматизации нафтенов и парафинов приводит к увеличению концентраций ароматических углеводородов в катализате, вследствие этого увеличивается октановое число продукта [3]. Поэтому, чтобы получить высокое качество продукта и желаемый выход, необходимо тщательно контролировать реакции гидрокрекинга и ароматизации. В связи с этим, температура реактора постоянно контролируется для наблюдения степени протекания каждой из этих реакций.

б) Давление

Снижение давления в реакторе приводит к увеличению селективности процесса, как следствие увеличивается выход водорода и риформата, уменьшается выход легких углеводородов C₁-C₄ [1,3]. Также снижается требуемая температура реактора для достижения постоянного качества продукта.

Однако, при понижении давления сокращается межрегенерационный период катализатора, увеличивается скорость коксования и дезактивации катализатора.

При повышении давления снижается содержание непредельных углеводородов в жидких продуктах, возрастает газообразование и, следовательно, снижается выход катализата.

в) Объемная скорость подачи сырья

Загрузка установки сырьем характеризуется объемной скоростью подачи сырья. Объемную скорость и температуру реактора обычно используют для определения октанового числа продукта. Чем больше объемная скорость подачи сырья, тем выше температура, необходимая для получения продукта заданного качества. Без дополнительного корректирования параметров, влияющих на качество катализата, увеличение объемной скорости приведет к уменьшению выхода ароматических углеводородов и, соответственно, снижению октанового числа [15].

Мощность установки каталитического риформинга может быть увеличена либо путем повышения температуры реактора, либо путем снижения объемной скорости. Однако, при объемной скорости ниже $0,75 \text{ час}^{-1}$ велика вероятность неравномерного распределения смеси по слою катализатора, что может привести к усиленному коксообразованию. Изменение объемной скорости во время работы установки происходит только путем уменьшения скорости потока сырья, так как объем катализатора является постоянным.

г) Молярное отношение H_2 /углеводороды

Этот показатель практически не оказывает влияния на протекание реакций превращения углеводородов в процессе каталитического риформинга. Однако данное соотношение сильно влияет на стабильность работы катализатора [4].

Значения от 4 до 6 моль/моль типичны для установок риформинга. Увеличение отношения H_2 /углеводороды вызывает повышение парциального давления водорода, при этом происходит снижение коксообразования на катализаторе, что увеличивает срок его службы [4].

Понижение отношения водород/углеводороды приводит к увеличению коксообразования на катализаторе и, соответственно, скорости его дезактивации. При дальнейшем снижении резко падает активность катализатора.

1.6 Конфигурация реакторов процесса риформинга

Реактор — самый ответственный аппарат среди другой аппаратуры процесса каталитического риформинга. От его хорошей работы зависит и экономичность процесса, и качество получаемой продукции.

Реакторы установок каталитического риформинга относят к аппаратам проточного типа (непрерывного действия).

Были предложены различные конфигурации реакторов с различными характеристиками.

Эти конфигурации можно классифицировать в соответствии с формой реактора и структурой входного потока исходного сырья следующим образом [1, 30-34]:

- Сферический реактор с радиальным вводом;
- Сферический реактор с аксиальным вводом
- Мембранный реактор с псевдоожиженным слоем катализатора;
- Цилиндрический реактор с радиальным вводом;
- Цилиндрический реактор с аксиальным вводом.

1.6.1 Сферический реактор

Обеспечивая постоянно растущий спрос на энергию и сырье в результате роста мировой экономики, пересмотр традиционных конфигураций реакторов может значительно сократить капитальные и эксплуатационные расходы при одновременном удовлетворении растущего спроса на рынке. Геометрия сферического реактора является привлекательной альтернативой конструкции традиционных трубчатых реакторов из-за более низкого перепада давления (который обусловлен распределением подачи по большей площади поверхности

в сферических реакторах по сравнению с площадью поперечного сечения в обычных трубчатых реакторах) а также меньших инвестиций в строительные материалы (уменьшение толщины стен до половины) [35]. Также, для сферических реакторов возможно использование более мелких каталитических гранул с более высокой эффективностью.

В данном типе реактора используется неподвижный уплотненный слой катализатора. По сравнению с псевдооживленным слоем реакторы с уплотненным слоем предпочтительнее в химической промышленности из-за их более легкой конструкции и простоты эксплуатации [35].

Сферические реакторы имеют более высокую площадь поперечного сечения по сравнению с обычными трубчатыми реакторами и, таким образом, имеют более низкий перепад давления. Это дает преимущество в работе с более высокой молярной скоростью подачи сырья и возможностью использования катализаторов меньшего размера, что устраняет диффузионные ограничения в катализаторе и улучшает конечную конверсию.

На сегодняшний день известны два типа сферических реакторов [35]: 1) сферические реакторы с радиальным потоком; 2) сферические реакторы с осевым потоком.

В реакторах со сферическим уплотненным слоем с радиальным потоком реагенты могут течь в радиальном направлении к внешней или внутренней сферам, как показано на рисунке 3.

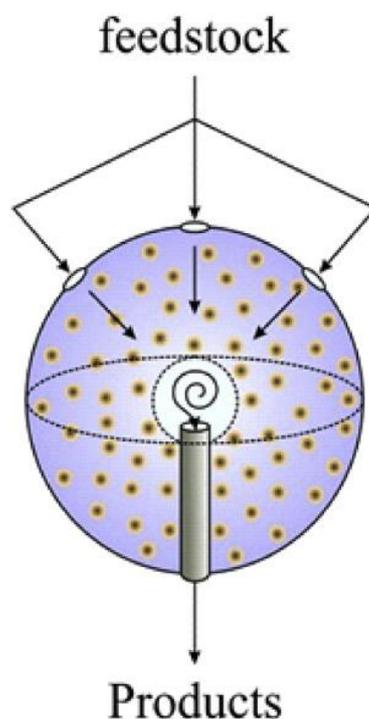


Рисунок 3 – Схема сферического реактора с радиальным потоком [35]

Эта конфигурация состоит из двух concentрических сфер. Катализатор загружается в пространство между этими сферами. Подаваемый газ поступает в реактор и течет снаружи через слой катализатора во внутреннюю сферу.

Исследователи изучали влияние направления потока (внутри или наружу) на производительность реактора в изотермических условиях. Они пришли к выводу, что для реакций, связанных с увеличением объема и реакций, связанных с уменьшением объема, предпочтительными режимами потока являются наружу и внутрь, соответственно. Другие ученые, которые исследовали реакторы с обратным движением потока, обнаружили более низкую температуру в центре радиального сферического реактора с уплотненным слоем (RF-SPBR) по сравнению с трубчатым. Периодическое и быстрое изменение направления подачи потока между внутренним и внешним путями предсказывало более низкую температуру в центре сферического радиального реактора, которая могла бы значительно повысить конверсию экзотермических обратимых реакций. Они также подчеркнули превосходство SPBR в управлении зоной горячей температуры в центре реактора (за счет увеличения скорости потока

подачи) по сравнению с трубчатыми реакторами. Также, в сферических реакторах для достижения желаемой конверсии необходим меньший объем реакционной среды, нежели в трубчатых.

Радиальный поток подачи в сферических реакторах представляет ряд проблем, таких как получение равномерного распределения подачи и использование мембран. Эти недостатки устраняются в реакторах с осевым потоком и сферическим уплотненным слоем (AF-SPBR). Здесь слой катализатора расположен между двумя перфорированными экранами, как показано на рисунке 4.

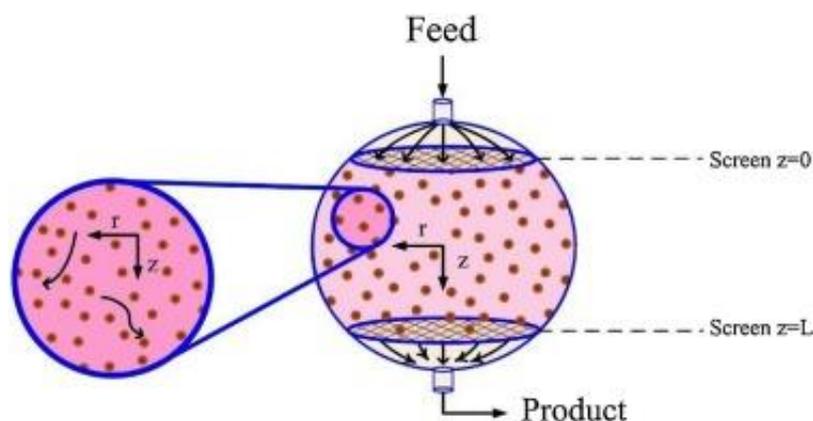


Рисунок 4 – Схема сферического реактора с осевым потоком [35]

Исходное сырье поступает в верхнюю часть реактора и течет в осевом направлении к нижней части реактора. Осевое направление потока сверху вниз гарантирует более равномерное распределение потока в AF-SPBR по сравнению с реакторами с радиальным потоком. Перфорированные экраны на входе и выходе реактора необходимы, как опоры для слоя катализатора.

В сферических реакторах с осевым потоком возникает возможность изменения конфигурации мембраны, для смещения равновесия реакции в необходимую сторону, а также повышения конверсии на основании принципа Ле-Шателье. В таких процессах, как риформинг (который включает в себя реакции гидрирования и дегидрирования) использование H_2 – полупроницаемой мембраны позволяет успешно оптимизировать соотношение водорода к углеводородам (H_2/HC) [35]. Это является важным фактором для увеличения

срока службы катализатора с дополнительным преимуществом получения чистого газообразного водорода. Ожидается, что удаление продукта улучшит термодинамическую эффективность процесса и сократит затраты на последующие установки очистки. На рисунке 5 представлена схема предложенного мембранного сферического реактора с осевым вводом сырья.

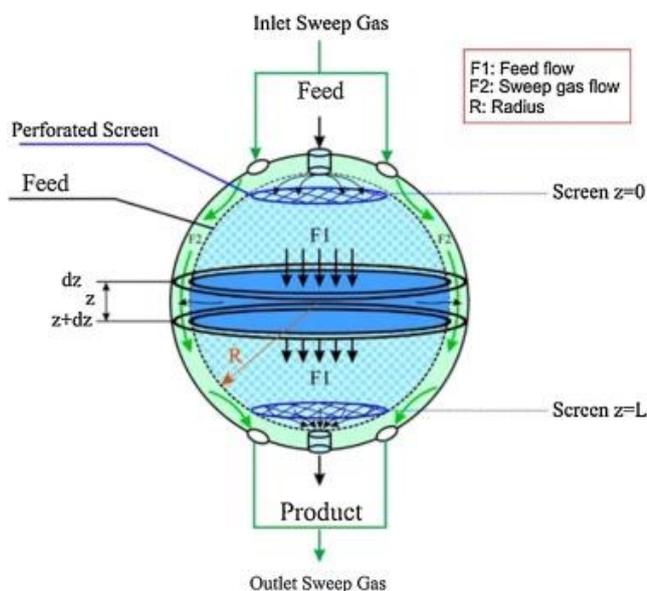


Рисунок 5 – Схематическая конструкция мембранного сферического реактора с осевым потоком [35]

Несмотря на сложность изготовления мембраны сферической формы, это может существенно снизить стоимость изготовления мембраны для реактора в целом, поскольку общая необходимая площадь поверхности будет составлять примерно 80% от соответствующей трубчатой мембраны для обычных реакторов.

1.6.2 Мембранный реактор с псевдооживленным слоем катализатора

Предложен новый мембранный реактор с псевдооживленным слоем (fluidized-bed membrane reactor – FBMR) для процесса риформинга. В этой конфигурации использовался реактор с псевдооживленным слоем с проницаемой для водорода стенкой, сделанной из Pd-Ag (23 % масс. Ag) [36]. На рисунке 6

представлена схема процесса с использованием мембранных реакторов с псевдооживленным слоем для каталитического риформинга.

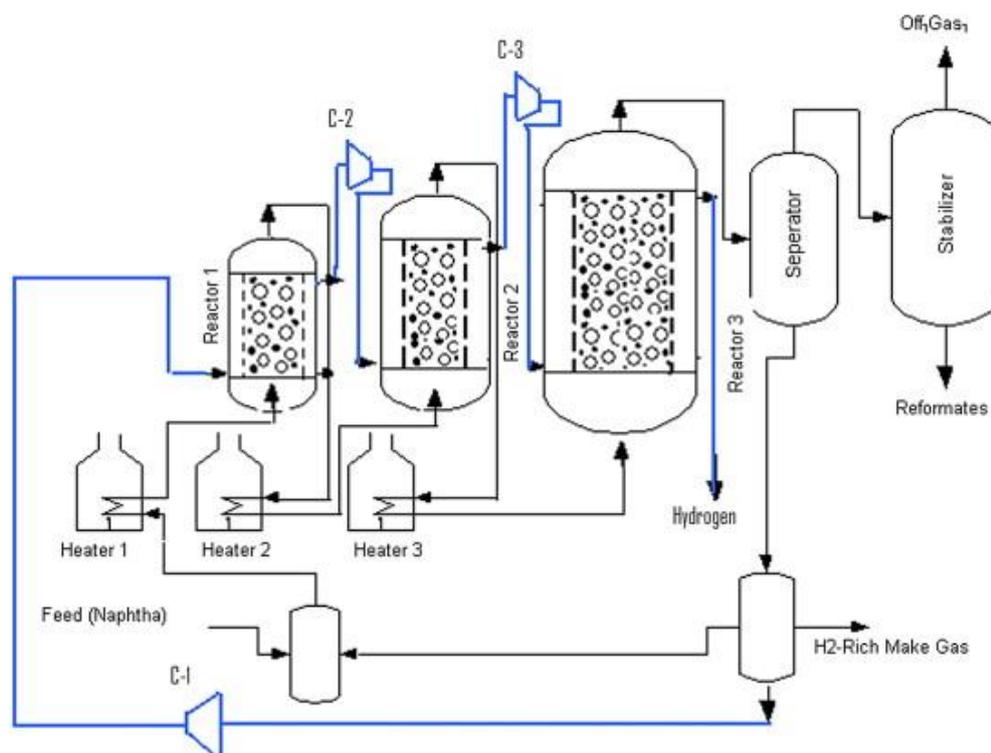


Рисунок 6 – Схема предлагаемого мембранного реактора с псевдооживленным слоем (FBMR) для каталитического риформинга [36]

Мембранный реактор состоит из двух концентрических труб. Внутренняя труба является каталитической реакционной средой, а внешняя труба – оболочкой (рисунок 7). Внутренняя труба представляет собой полупроницаемую мембрану Pd-Ag, а внешняя – непроницаемую оболочку. Толщина полупроницаемой мембраны равна 10 мкм. Для поддержки мембраны Pd – Ag используется нержавеющая сталь. Длина мембран составляет 6.29, 7.13, 7.89 м для 1, 2 и 3 реактора соответственно [36]. Также площади мембран составляют 30.02, 37.39 и 49.05 м² для 1, 2 и 3 реактора соответственно.

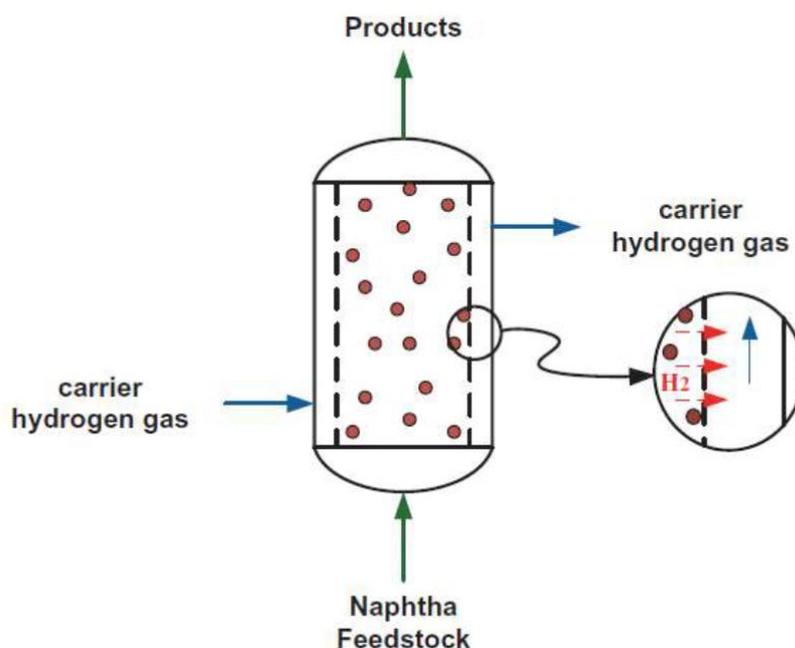


Рисунок 7 – Принципиальная схема мембранного реактора с псевдооживленным слоем [36]

Реагенты протекают через внутреннюю реакционную среду, в то время как водород подается во внешнее свободное пространство реактора. Водород проникает через мембрану в реакционную среду благодаря движущей силе парциального давления водорода. Проникновение водорода через мембрану приводит к сдвигу реакции в сторону продуктов в соответствии с термодинамическим равновесием, это также позволяет увеличить производство ароматических веществ вдоль всего реактора.

Такая конфигурация реактора с псевдооживленным слоем с мембранной системой устраняет некоторые недостатки традиционных реакторов риформинга, такие как падение давления, внутренние ограничения массообмена и радиальный градиент концентрации и температуры, а повышение качества продукта может быть достигнуто путем контролируемого удаления водорода через мембраны [36].

Отсутствие радиальных и осевых градиентов температуры обосновывается превосходными характеристиками теплопередачи в режиме псевдооживления. Снятие внутренних ограничений массообмена происходит за

счет лучшего взаимодействия двух фаз в псевдооживленном состоянии. Также устранение диффузионных осложнений возможно при использовании зерен катализатора оптимального размера. Некоторыми из возможных недостатков мембранных реакторов с псевдооживленным слоем являются такие проблемы, как трудности в конструкции реактора, закрепление мембраны на стенке, эрозия внутренних частей реактора и истирание катализатора [36].

1.6.3 Цилиндрический реактор

Конструкция реактора с аксиальным вводом сырья и внутренней футеровкой приведена на рисунке 8. В зависимости от гидродинамических условий движения газосырьевой смеси они могут быть с нисходящими или восходящими потоками.

Реактор включает общие для реакторов детали: корпус, днища, штуцеры для ввода и вывода сырья и продуктов реакции, распределитель, опорную решетку, слой катализатора и фарфоровых шариков, многозонные термопары, наружные термопары, футеровочный слой, опорное кольцо, люки для выгрузки катализатора и очистки [1,37].

Сырье подается в реактор через штуцер 5 и распределитель 6, который обеспечивает равномерное распределение газосырьевого потока. Затем поток проходит через слой фарфоровых шариков для более равномерного распределения по сечению аппарата и уменьшения уноса катализатора. Пройдя через слой катализатора продукты реакции выводятся из аппарата через нижний штуцер.

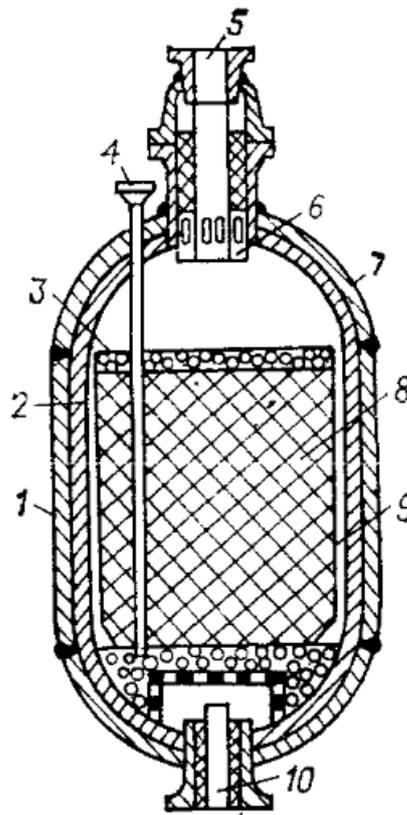


Рисунок 8 – Реактор риформинга с аксиальным вводом сырья [1]: 1 – корпус; 2 – футеровка; 3 – фарфоровые шары; 4 – штуцер для термопары; 5 – штуцер для ввода газо-сырьевой смеси; 6 – распределитель; 7 – днище; 8 – катализатор; 9 – перфорированный стакан с сеткой; 10 – штуцер для вывода газо-продуктовой смеси

Основным преимуществом данного реактора является то, что в течение двухгодичного безрегенерационного периода эксплуатации обеспечивается требуемое качество продукта при минимальном перепаде давления и с минимальными энергетическими затратами.

Основные недостатки аксиальных реакторов следующие: неравномерная работа катализатора по стою; значительный перепад давления на слое катализатора при эксплуатации; уменьшение соотношения водород/сырье по высоте слоя катализатора; неравномерность температур в слое [1,33].

Реактор каталитического риформинга с радиальным движением потока, применяемый на отечественных установках, приведен на рисунке 9. Основное их отличие от реакторов с радиальным вводом сырья заключается в том, в газосырьевая смесь проходит через слой катализатора в радиальном

направлении, то есть от периферии к центру. Такая конфигурация позволяет уменьшить потери давления в потоке в несколько раз.

Также такое конструктивное решение позволяет значительно снизить гидравлическое сопротивление, уменьшить вероятность засорения катализатора продуктами коррозии [38-39].

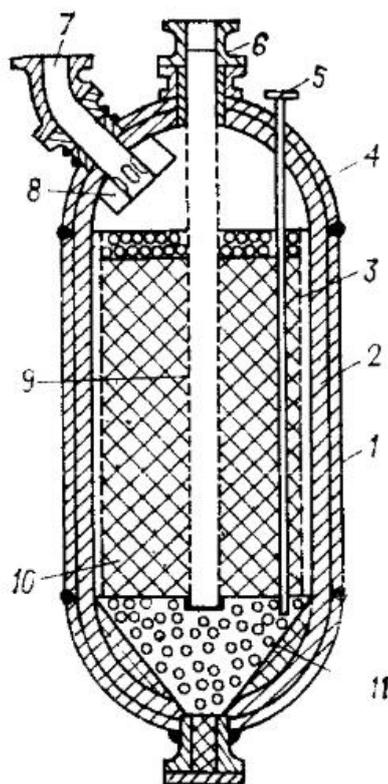


Рисунок 9 – Реактор риформинга с радиальным вводом газосырьевой смеси [1]: 1 – корпус; 2 – футеровка; 3 – перфорированный стакан с сеткой; 4 – днище; 5 – штуцер для термопары; 6 – штуцер для вывода газо-продуктовой смеси; 7 – штуцер для ввода газо-сырьевой смеси; 8 – распределитель; 9 – перфорированная труба с сеткой; 10 – катализатор; 11 – фарфоровые шары

Внутреннее устройство отличается от реакторов с аксиальным вводом тем, что катализатор размещается во внутреннем перфорированном стакане, а между футеровкой и стаканом существует кольцевой зазор.

Газосырьевая смесь по кольцевому зазору проходит через слой катализатора и выводится через центральную перфорированную трубу.

В остальном цилиндрические реакторы с аксиальным и радиальным вводом сырья ничем не отличаются.

1.7 Классификация технологий каталитического риформинга

Процесс каталитического риформинга обычно классифицируют в соответствии с частотой и режимом регенерации катализатора на [40-41]:

- Полурегенеративный (SRCRP – semi-regenerative catalytic reformer process);
- Циклический (CRCRP – cyclic regenerative catalytic reformer process);
- Непрерывный регенеративный (CCRRP – continuous catalytic regeneration reformer process).

Основное различие между тремя типами процессов заключается в необходимости остановки реакторного блока риформинга для регенерации катализатора.

Наиболее распространенный тип ведения процесса – полурегенеративный, больше половины установок по всему миру работают по данной технологии. На втором месте по распространённости использования идет непрерывная регенерация, третье место за циклической регенерацией катализатора. В настоящее время большинство установок каталитического риформинга спроектированы с непрерывной регенерацией, а бывшие полурегенеративные установки переоборудованы для непрерывной регенерации.

1.7.1 Полурегенеративный (SRCRP) каталитический риформинг

Полурегенеративный (SRCRP) является самым старым процессом риформинга, схема представлена рисунке 10. Октановое число при данном способе ведения процесса может достигать 85-100 пунктов. В полурегенеративном процессе обычно используется Pt-Re катализатор, поскольку он обеспечивает высокую устойчивость к высокому содержанию

кокса на катализаторе, а также позволяет снизить рабочее давление. Реакторный блок обычно включает три или четыре последовательно расположенных реактора с неподвижным слоем катализатора. Такая система работает без остановки от шести месяцев до одного года, затем требуется регенерация катализатора.

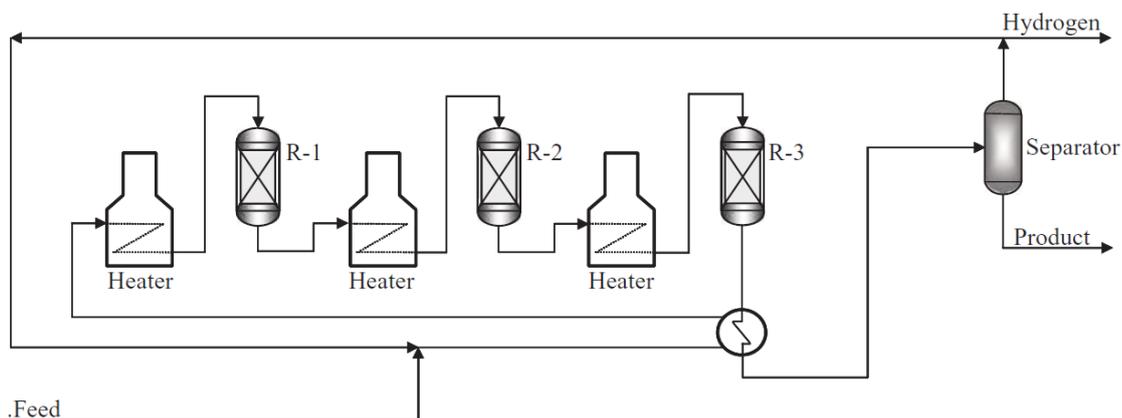


Рисунок 10 – Принципиальная технологическая схема SRCRP [8]

В течение этого периода активность катализатора уменьшается из-за осаждения кокса, что вызывает снижение выхода ароматических соединений и чистоты газообразного водорода. Чтобы уменьшить скорость дезактивации катализатора, полурегенеративные установки работают при высоком давлении (от 1,5 до 2 МПа) [8,31]. Чтобы компенсировать снижение активности катализатора и поддерживать более или менее постоянную конверсию, температуры реактора непрерывно увеличивают.

Когда температуры в реакторах достигли максимума для данного процесса, установка риформинга отключается и катализатор регенерируется. Каталитический цикл заканчивается, когда установка риформинга не может обеспечить высокое октановое число и заданный выход риформата. Катализатор может быть регенерирован пять-десять раз, прежде чем он будет удален и заменен.

1.7.2 Циклический (CRCRP) каталитический риформинг

Данный тип процесса риформинга является наименее распространенным с точки зрения его использования для производства бензина с высоким октановым числом. Схема приведена на рисунке 11.

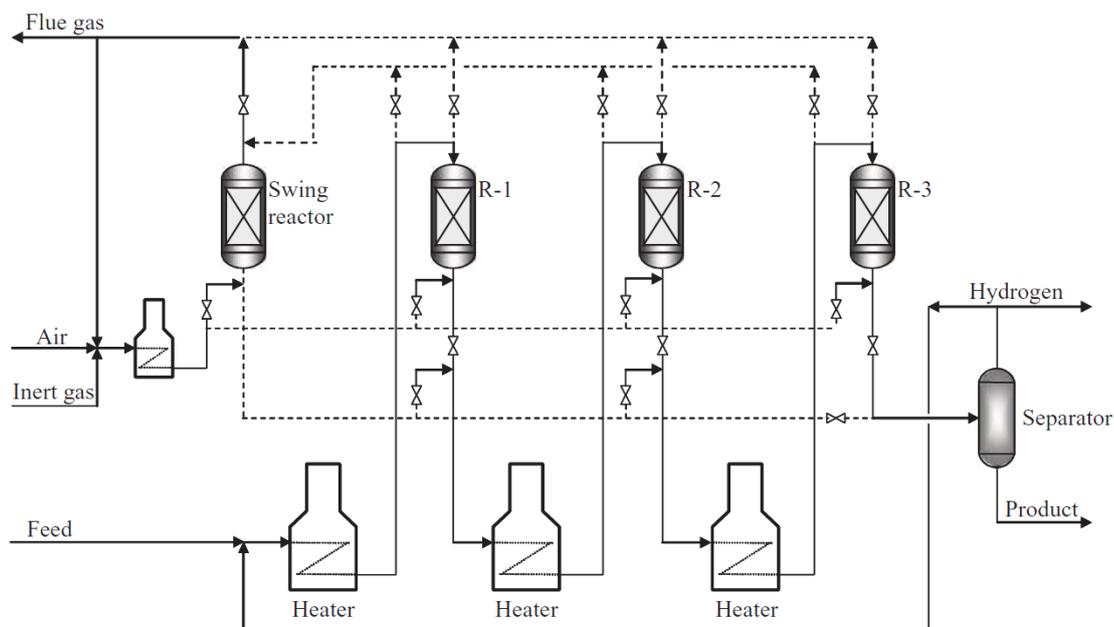


Рисунок 11 – Принципиальная технологическая схема CRCRP [8]

Помимо основных трех реакторов с неподвижным слоем катализатора, в технологической схеме процесса риформинга с циклической регенерацией имеется дополнительный реактор, который используется, когда катализатор с любого из обычных реакторов нуждается в регенерации. Реактор с регенерированным катализатором затем становится запасным. Таким образом, данный процесс характеризуется непрерывной работой.

Циклический процесс регенерации позволяет установке риформинга работать при более жестких условиях: пониженном давлении (около 1,5 МПа), подаче сырья с широким диапазоном температур кипения и низкой кратности циркуляции ВСГ [32]. Скорости отложения кокса при таких условиях настолько высоки, что катализатор в отдельных реакторах требует регенерации уже через

одну неделю. Поэтому, средний интервал между двумя регенерациями для каждого реактора составляет от нескольких недель до нескольких месяцев.

Однако данные условия увеличивают выход риформата и водорода.

Также, данная конфигурация технологической схемы позволяет получать риформат с высоким октановым числом – от 100 до 104 пунктов.

Преимуществом такого процесса является то, что общая активность катализатора, степень превращения и чистота водорода изменяются со временем значительно меньше, чем в полурегенеративном процессе [32].

Основным недостатком каталитического риформинга этого типа является сложный процесс переключения реакторов, требующий высоких мер предосторожности. Кроме того, чтобы сделать возможным переключение между реакторами, они должны быть одинакового размера.

1.7.3 Непрерывный регенеративный (CCRPP) процесс риформинга

Процесс риформинга с непрерывной регенерацией катализатора самый современный процесс, используемый для производства бензина с высоким октановым числом и ароматических соединений. С момента своего появления в начале 1970-х годов он получил широкое признание в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности по всему миру.

Процесс CCRR характеризуется высокой каталитической активностью, пониженными требованиями к катализатору, равномерным риформингом с более высоким содержанием ароматических соединений в составе катализата и высокой чистотой водорода [32,41].

Данная конфигурация технологической схемы риформинга включает четыре последовательно соединенных реактора или, чаще всего, конструкцию реактора с подвижным слоем, в которой реакторы уложены друг на друга. Реакторная система имеет общий слой катализатора, который движется по трубам небольшого диаметра под действием силы тяжести сверху вниз. Отработанный закоксованный катализатор выводится из последнего четвертого реактора и направляется в верхнюю часть регенератора для выжигания кокса.

Транспортировка катализатора между реакторами и регенератором осуществляется методом газлифта. Схема процесса показана на рисунке 12.

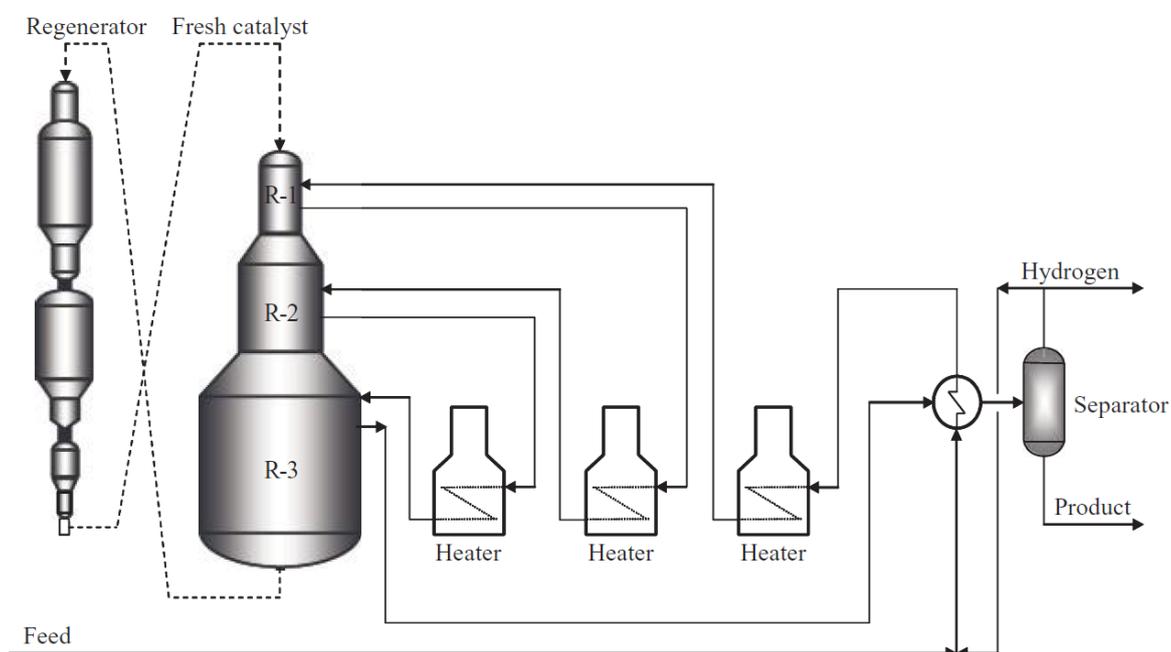


Рисунок 12 – Принципиальная технологическая схема CCRP [8]

Во время нормальной работы небольшие количества катализатора удаляются непрерывно. Свежие или регенерированные порции катализатора поступают в верхнюю часть первого реактора для поддержания постоянного объема катализатора.

Преимущества такого ведения процесса включают устранение простоев при регенерации катализатора и стабильное производство водорода постоянной чистоты (93 % по сравнению с 80 % в полугенеративном процессе). Рабочее давление находится в диапазоне 0,35–1,7 МПа, а октановое число при проектных исследованиях находится в диапазоне 95–108 пунктов [41].

В CCRP в качестве основного катализатора используется Pt-Sn/Al₂O₃. Добавление к Pt/Al₂O₃ олова в качестве промотора повышает стабильность и селективность катализатора в отношении реакций изомеризации и ароматизации.

Этот катализатор подвергается непрерывной регенерации, так как селективность катализатора по ароматическим соединениям более значительна по сравнению с его устойчивостью к дезактивации.

Основные особенности, преимущества и недостатки каждого типа процессов каталитического риформинга представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Некоторые из основных особенностей, преимуществ и недостатков каждого типа процессов каталитического риформинга [41]

Тип	Особенности и условия ведения процесса				Преимущества	Недостатки
	Давление	Температура	ОЧ	Каталитическая система		
SRCRP	Высокое давление (от 1,4 до 2 МПа)	Высокая температура (480-510 °С)	85 - 100	Неподвижный слой катализатора	—	- Для регенерации катализатора нужна остановка; -Интервал между регенерациями от шести месяцев до двух лет.
CRCRP	Низкое давление (около 1,4 МПа)	Высокая температура (515-520 °С)	100 - 104	Неподвижный слой катализатора	- Не требует остановки для регенерации катализатора; - Активность катализатора, конверсия, чистота водорода.	- Интервал между регенерациями от пары недель до нескольких месяцев; -Сложное переключение реакторов, повышенные меры безопасности.
CCRRP	Низкое давление (0,35 МПа)	Высокая температура (515-528 °С)	95 - 108	Движущийся слой катализатора	- Не требует остановки, т.к. регенерация непрерывная; - Непрерывное производство водорода с большим выходом; - Более высокая активность катализатора.	—

1.8 Модели процесса каталитического риформинга

Каталитический риформинг бензиновых фракций является одним из важнейших процессов переработки нефти и используется для получения как ароматических углеводородов, так и высокооктановых бензинов. Экономическая выгода данного процесса достаточно высока. Поэтому проблема формулировки математической модели для нахождения оптимальных параметров процесса является актуальной.

Процесс риформинга чрезвычайно сложен с химической и технологической точек зрения, так что решение этих задач на сегодня возможно только на основе применения современных средств математического моделирования [42,43].

Существует множество различных кинетических моделях реакций каталитического риформинга. Хронология эволюции кинетических моделей каталитического риформинга представлена на рисунке 13.

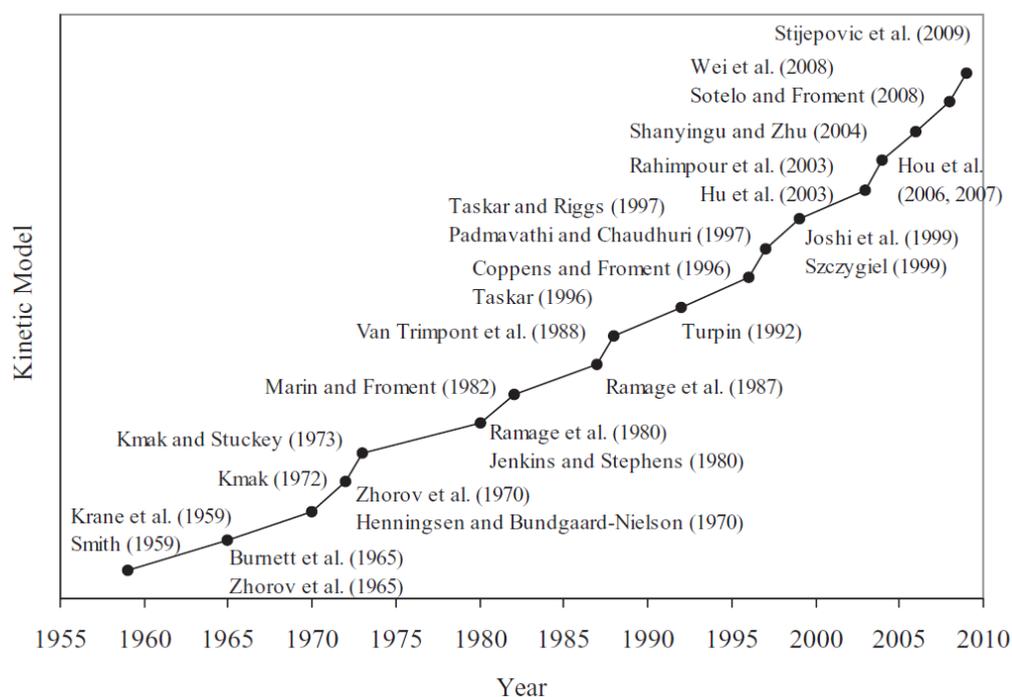


Рисунок 13 – Эволюция кинетических моделей для каталитического риформинга [32]

Первые попытки моделирования кинетики реакций каталитического риформинга были опубликованы более 50 лет назад.

Одна из первых работ, посвященных математическому моделированию процесса каталитического риформинга, была опубликована Смитом в 1959 году [43]. Она представляла собой упрощенную модель процесса, которая учитывала конверсию не отдельных углеводородов, а группы углеводородов одного гомологического ряда - парафинового, нафтенового и ароматического. Модель оперирует некоторыми гипотетическими компонентами, которые характеризуются средними свойствами для каждой группы углеводородов. Автор данной модели пренебрег превращениями внутри отдельных групп (изомеризация парафиновых и нафтеновых углеводородов, деалкилирование алкилароматических углеводородов и расщепление более тяжелых компонентов, не приводящее к образованию газообразных продуктов, которые также рассматриваются как отдельная группа), то есть считает свойства гипотетических компонентов постоянными на протяжении всего процесса, не учитываются также различия в свойствах отдельных компонентов внутри группы [43].

В 1959 Крэн и другие предложили другую более обширную модель каталитического риформинга, которая состояла из реакционной сети из 20 псевдокомпонентов с числом атомов углерода от 6 до 10. Данная модель учитывает разницу между парафинами, нафтенами и ароматическими веществами внутри каждой группы. Модель включает 53 реакции [32].

Барнетт и соавторы (1965) предложили кинетическую модель псевдопервого порядка, включающую только углеводороды с семью атомами углерода. Жоров и др. (1965, 1970) включили связь между константами скорости реакций и составом подаваемого сырья в кинетическую модель, включающую углеводороды C_5 и C_6 , а также непосредственное образование ароматических соединений из парафинов. Хеннингсен и Бундгаард-Нильсон (1970) предложили другой подход к нафтенам C_5 и C_6 и выразили константы скорости реакции в

форме уравнения Аррениуса для учета влияния температуры [44]. Дезактивация катализатора также была включена в модель.

Кмак (1972) описал модель, которая включала реакции каталитического риформинга нефти с кинетикой Хьюгена - Уотсона - Ленгмюра - Хиншелвуда, в которой уравнения скорости явно учитывают взаимодействие химических частиц с катализатором [8, 44].

Позже Кмак и Stuckey (1973), использовали чистые компоненты, смеси и нефть для разработки кинетической модели каталитического риформинга в широком диапазоне условий реакции. Они использовали эту модель для моделирования процесса формирования мощности в широком диапазоне рабочих условий [32]. Модель была способна определять концентрацию 22 компонентов в четырех последовательно соединенных реакторах.

Рэмейдж и др. (1980, 1987) разработали детальную кинетическую модель, основанную на обширных исследованиях отдельных компонентов и узкокипящей фракции нафтенов в реакторе пилотной установки. Кинетическая модель включает в себя разумное количество веществ и направлений реакции, учитывает различия в реакционной способности между отдельными веществами и группами, а также включает дезактивацию катализатора при образовании кокса. Модель учитывала углеводороды $C_6 - C_8$ (нафтены, парафины и ароматические соединения) и была способна предсказать взаимодействия между 13 компонентами, а также включала реакции гидрокрекинга, гидрирования - дегидрирования, циклизации и изомеризации.

Дженкинс и Стивенс (1980) использовали уравнения скорости первого порядка, чтобы разработать кинетическую модель с 78 реакциями, включающими 31 компонент. Влияние давления на скорости реакции учитывалось с помощью фактора давления с характерным показателем степени для каждой конкретной реакции.

Марин и Фромент (1982) разработали кинетическую модель для каталитического риформинга нефти сначала изучая процесс риформирования углеводородов C_6 , а затем – C_7 (Van Trimpont и др., 1988). Модель учитывала от

5 до 10 атомов углерода, а реакционная сеть - 23 псевдокомпонента и использовала уравнения скорости Хоугена - Ватсона.

Taskar (1996) и Taskar and Riggs (1997) использовали строгую кинетическую модель для оптимизации производительности установки промышленного каталитического риформинга путем изучения режимов работы и влияния рабочих переменных. Они разработали более детальную кинетическую модель с участием 35 псевдокомпонентов.

Коппенс и Фромент (1996) улучшили модель каталитического риформинга, включив диффузионные эффекты в уравнения скорости.

Падмавати и Чаудхури (1997) разработали имитационную модель для мониторинга производительности коммерческой установки, в которой были даны подробные данные о подаче сырья и схеме реакций, а также детали оценки и проверки модели. Они предложили кинетическую модель с 26 псевдокомпонентами.

Szczygiel (1999) исследовал кинетику каталитического риформинга, используя отдельные компоненты в качестве сырья. Он сообщил об алгоритме оптимизации пористой структуры катализатора риформинга, состоящем из трех основных этапов: 1 – анализ кинетических явлений в зерне катализатора; 2 – анализ диффузионных явлений в зерне катализатора; 3 – построение математической модели для оптимизации значений параметров пористой структуры зерна катализатора риформинга [7]. Предлагается использовать данную кинетическую модель для оптимизации структуры пор катализатора.

Джоши и др. (1999) предложили модель риформинга, включающую 79 компонентов и 464 реакций [31].

Рахимпур и др. (2003) представили кинетическую модель, включающую дезактивацию катализатора, для промышленной установки каталитического риформинга нефти.

Ну и др. (2003) сообщили о кинетической модели каталитического риформинга с 17 компонентами и 17 реакциями [9,31].

Позже Hou (2006, 2007) поделил группу ароматических углеводородов C_8 из модели Hu (2003) на четыре изомерных соединения: пара-ксилол, мета-ксилол, орто-ксилол и этилбензол.

Shanyinghu и Zhu (2004) представили модель, включающую несколько реакций, чтобы проиллюстрировать молекулярное моделирование процесса риформинга нефти [9].

Stijerovic и др. (2009) разработали общую основу для моделирования процесса каталитического риформинга. Была предложена полуэмпирическая кинетическая модель, состоящая из 18 компонентов на основе парафинов, изопарафинов, нафтенов и ароматических соединений [9]. Для каждой реакции рассматривались разные значения энергий активации. Параметры модели оценивались путем сопоставления с промышленными данными. Модель способна прогнозировать концентрацию водорода и легких газов.

На рисунке 14 показаны схемы реакций, использованные в разработке некоторых кинетических моделей, описанных выше.

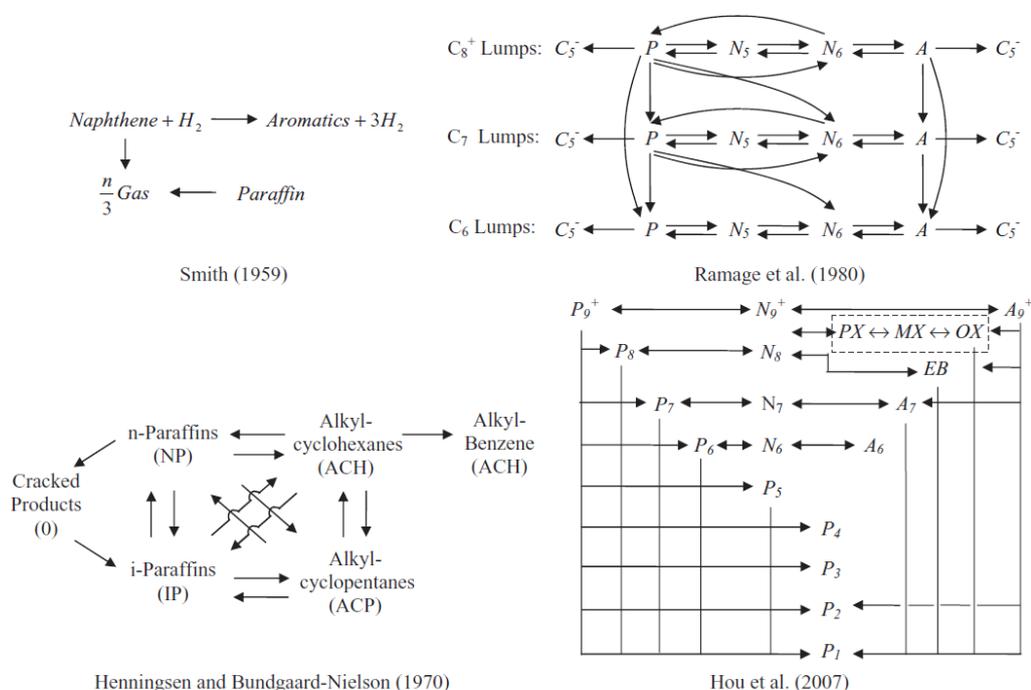


Рисунок 14 – Примеры некоторых схем реакций, используемых для разработки кинетических моделей каталитического риформинга [32]

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.

Учитывая всю сложность процесса риформинга полная кинетическая модель весьма громоздка, а определение ее параметров на основании экспериментальных данных является трудозатратным процессом [45]. Поэтому такие модели не применяются в научной и инженерной практике, вместо них используются упрощенные модели, группирующие индивидуальные реагенты и индивидуальные реакции в групповые псевдореагенты и групповые реакции, соответственно. Это позволяет существенно упростить кинетические модели и уменьшить число определяемых параметров, но при этом происходит естественное снижение точности модели и ее прогностической мощности [46-47]. В целом, эффективность применяемых моделей определяется именно успешностью компромисса между простотой и точностью.

2. Объект и методы исследования

Процесс каталитического риформинга является одним из наиболее важных процессов на нефтеперерабатывающих заводах, которые производят бензин с высоким октановым числом.

Совершенствование технологии каталитического риформинга 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 данного исследования является промышленная установка каталитического риформинга ЛК – 6У ТОО «ПНХЗ» в городе Павлодар.

Установка предназначена для получения высокооктанового компонента автомобильных бензинов и технического водорода, в результате каталитических превращений широкой бензиновой фракции 62-180°C.

Установка каталитического риформинга ЛК – 6У введена в эксплуатацию в 1978 году, проект разработан институтом "Ленгипронеф-техим".

На установке производится следующая продукция:

- стабильный катализат – применяется в качестве компонента автомобильного бензина;
- циркуляционный водородсодержащий газ системы риформинга и гидроочистки;
- водородсодержащий газ;
- газ стабилизации риформинга – применяется в качестве компонента газообразного топлива;
- углеводородный газ предгидроочистки – служит компонентом газообразного топлива.

Разработанная на базе Томского политехнического университета компьютерная моделирующая программа «Aktiv», используется для расчета и мониторинга процесса каталитического риформинга бензинов со стационарным

слоем катализатора, а также позволяет решать широкий спектр задач. Система основана на математической модели каталитического риформинга нефти, которая учитывает как физические, так и химические механизмы реакции конверсии углеводородной смеси, а также дезактивацию катализатора. Данная программа основана на нестационарной кинетической модели каталитического риформинга и учитывает как физико-химические закономерности превращения углеводородов на поверхности Pt-Re катализаторов, так и изменение состава перерабатываемого сырья. Активное окно программы представлено на рисунке 15.

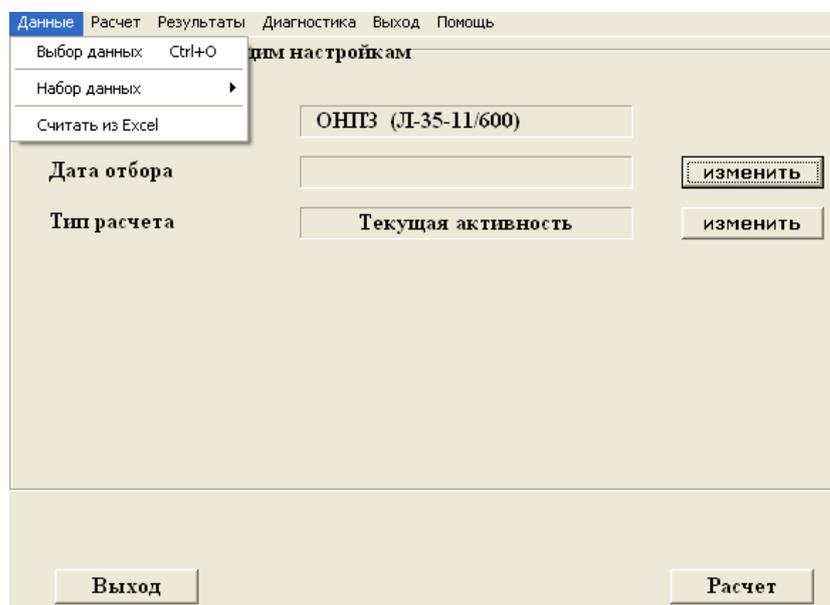


Рисунок 15 - Активное окно моделирующей программы

Математическая модель каталитического риформинга, используемая в данной моделирующей системе представляет собой систему материального и теплового баланса [43]:

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

Начальные условия: $Z = 0, C_i = 0, T = 0, C_i = C_{ex}$ (на входе в реактор), если $Z = 0, T = T_{ex}$, где C_i – концентрация i -го компонента, моль/м³; T – температура; Z – объем сырья, м³; W_i – скорость i -ой реакции, моль/(м³ · час); V – объем слоя катализатора, м³; G – расход сырьевого потока, м³/час; Q_i – теплота реакции, Дж/моль; C_p^{mix} – теплоемкость смеси, Дж/моль.

Мониторинг установки каталитического риформинга ЛК – 6У был проведен с 03.01.2018 по 20.05.2019. Исходными для исследования и расчета были данные о компонентном составе гидрогенизата и стабильного катализата (хроматограммы сырья и продукта) с промышленной установки риформинга, а также технологические параметры ведения процесса.

Для работы на программе все данные по составу сырья и катализата, а также технологические условия необходимо преобразовать в стандартизированные для использования системой файлы. Активное окно программы для ввода данных по сырью и катализату представлено на рисунке 16.

Состав сырья и катализата, % вес.

Сырье		Катализат		Сырье		Катализат		Сырье		Катализат	
1. Этан	0.000	0.000	24. 1,3-ДМЦП (т)	0.739	0.000	47. нафт. до С8	4.492	0.412			
2. Пропан	0.000	0.038	25. 1,2-ДМЦП (т)	1.557	0.112	48. н-Октан	5.185	0.748			
3. изо-Бутан	0.000	0.834	26. н-Гептан	5.426	2.649	49. 1,3-ДМЦГ (т)	0.698	0.042			
4. н-Бутан	0.000	4.931	27. 1,2-ДМЦП	0.188	0.034	50. 1,3-ДМЦГ (т)	0.000	0.032			
5. изо-Пентан	0.000	5.234	28. 2,3-ДМГ	0.277	0.093	51. 2,3,5-ТМГ	0.279	0.000			
6. н-Пентан	0.123	3.607	29. 1,1,3-ТМЦП	0.000	0.021	52. 2,2-ДМГП	0.040	0.008			
7. 2,2-ДМБ	0.040	0.681	30. МЦГ	4.824	0.109	53. 2,4-ДМГП	0.038	0.016			
8. н-Пентан	0.375	0.000	31. 2,5-ДМГ	0.271	0.000	54. 2,2,3-ТМГ	0.906	0.013			
9. 2,3-ДМБ	0.410	1.038	32. 2,4-ДМГ	0.522	0.000	55. 2-М, 3-ЭГ	0.000	0.000			
10. 2-МП	3.152	4.452	33. ЭЦП	0.837	0.211	56. 2,6-ДМГП	0.669	0.000			
11. 3-МП	2.302	3.443	34. 2,2,3-ТМП	0.103	0.327	57. 2,5-ДМГП	0.437	0.122			
12. н-Гексан	5.609	4.376	35. 1,2,4-ТМЦП	0.570	0.025	58. 3,3-ДМГП	0.209	0.026			
13. МЦП	3.029	0.608	36. 3,3-ДМГ	0.040	0.315	59. ЭЦГ+ЭБензол	0.946	2.592			
14. 2,2-ДМП	0.047	0.320	37. Толуол	1.323	14.629	60. ТМЦП	0.000	0.000			
15. 2,4-ДМП	0.205	0.497	38. 1,2,3-ТМЦП	0.713	0.028	61. 2,3,4-ТМГ	0.040	0.028			
16. Бензол	0.446	4.029	39. 2,3,4-ТМП	0.064	0.015	62. п-Ксилол	0.312	2.584			
17. 2,2,3-ТМП	0.000	0.033	40. 2,3-ДМГ	0.391	0.214	63. м-Ксилол	1.026	7.263			
18. 3,3-ДМП	0.262	0.308	41. 2-М, 3-ЭП	0.187	0.058	64. изо-С9	4.973	0.549			
19. ц-Гексан	2.220	0.057	42. 1,1,2-ТМЦП	1.564	0.000	65. о-Ксилол	0.645	3.414			
20. 2-МГ	1.702	2.813	43. 2-МГП	2.226	0.755	66. нафт. до С9	3.981	0.157			
21. 2,3-ДМП	0.743	0.999	44. 4-МГП	0.707	0.367	67. н-Нонан	4.578	0.178			
22. 3-МГ	2.468	3.985	45. 3,4-ДМГ	0.000	0.131	68. С9+	22.985	18.395			
23. 1,3-ДМЦП (ц)	0.807	0.086	46. 3-МГП	1.303	0.959	69. в т. ч. Ар	7.296	17.738			

Сумма сырья: 100.011 Сумма катализата: 100.000

Фракционный состав и плотность для введенного углеводородного состава сырья, в 0С

НК 86.00 10% 96.00 50% 115.0 90% 152.0 КК 175.0 р. г/смЗ 0.730 0.4999

Фракционный состав и плотность для введенного углеводородного состава продукта, в 0С

НК 10% 50% 112 90% КК р. г/смЗ

Открыть Сохранить как Импорт из хроматограммы Далее

Рисунок 16 – Активное окно программы для ввода данных по сырью и катализату

Ввод данных по технологическому режиму на данном катализаторе осуществляется в соответствующем окне (рисунок 17), все необходимые данные предоставляются предприятием в форме режимных листов ведения процесса.

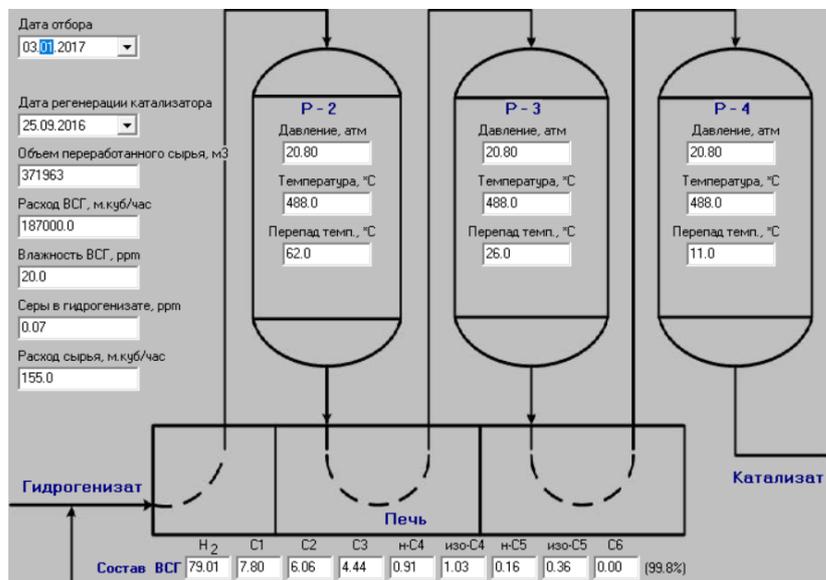


Рисунок 17 - Активное окно моделирующей системы, отвечающее за ввод технологических данных

С помощью программы «Актив» возможен не только мониторинг, но и оптимизация установки, путем выполнения исследований по влиянию качества сырья и условий ведения процесса на выход продукта, возможно, также, прогнозирование работы промышленной установки риформинга при изменении технологических параметров и тестирование различных катализаторов с целью выбора наиболее оптимального для данных условий.

4. Потенциальные потребители результатов исследования

Целевой рынок – сегменты рынка, на котором будет продаваться в будущем разработка. В свою очередь, **сегмент рынка** – это особым образом выделенная часть рынка, группы потребителей, обладающих определенными общими признаками.

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга) [48].

Для данной работы:

- **Продукт:** математическая модель процесса реформинга;
- **Целевой рынок:** предприятия нефтеперерабатывающей промышленности;
- **Сегментирование:** вторичная переработка углеводородного сырья.

Был проведен анализ рынка и выбраны два наиболее значимых критерия для построения карты сегментирования: основной потребитель и вид услуги. Карта представлена в таблице 16.

Таблица 16 – Карта сегментирования

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

 – Invensys Process Systems, Великобритания

 – Aspen Technologies, 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 ПНЗ необходим доступный по цене продукт;
- в основном организации не предоставляют пробной версии продукта.

4.1 SWOT-анализ

SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта. Описание сильных и слабых сторон проекта, а также возможностей и угроз представлено в таблице 17.

Таблица 17 – Матрица SWOT

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1: Возможность оптимизации ведущего процесса переработки нефти С2: Чувствительность к изменению состава сырья С3: Относительно небольшая стоимость С4: Проведение исследований без вмешательства в работу предприятия	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1: Высокая конкуренция на рынке по аналогичным продуктам для исследования процесса Сл2: Недостаток экспериментальных данных с промышленных установок Сл3: Отсутствие данных для проверки модели на адекватность
Возможности: В1: Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2: Внедрение на Российские НПЗ разработанного продукта и, как следствие, повышение спроса на него		

Продолжение таблицы 15

<p>В3: Тенденции к ресурсоэффективному и берегающему производству В4: Использование продукта в качестве тренажера для образовательных учреждений</p>		
<p>Угрозы: Уз1: Появление улучшенной модели на рынке в более короткие сроки Уз2: Отсутствие спроса на продукцию, так как основные ниши рынка заняты продуктами конкурентов Уз3: Нежелание предприятий по внедрению инновационного проекта</p>		

Выявление соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды (таблица 18).

Таблица 18 – Интерактивная матрица проекта

		Сильные стороны проекта			
		С1	С2	С3	С4
Возможности проекта	В1	+	+	0	-
	В2	+	+	+	+
	В3	+	-	0	+
	В4	-	0	+	-

Итоговая матрица SWOT-анализа представлена в таблице 19.

Таблица 19 – SWOT-анализ

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1: Возможность оптимизации ведущего процесса переработки нефти С2: Чувствительность к изменению состава сырья С3: Относительно небольшая стоимость С4: Проведение исследований без вмешательства в работу предприятия</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1: Высокая конкуренция на рынке по аналогичным продуктам для исследования процесса Сл2: Недостаток экспериментальных данных с промышленных установок Сл3: Отсутствие данных для проверки модели на адекватность</p>
<p>Возможности: В1: Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2: Внедрение на Российские НПЗ разработанного продукта и, как следствие, повышение спроса на него В3: Тенденции к ресурсоэффективному и сберегающему производству В4: Использование продукта в качестве тренажера для образовательных учреждений</p>	<p>С и В: 1. Оптимизация производств по основным направлениям ресурсосбережения и ресурсоэффективности 2. Разработка математической модели процесса каталитического риформинга для быстрого и полного расчета необходимых параметров 3. Продвижение продукта на зарубежные рынки</p>	<p>Сл и В: 1. Разработка улучшенных методов продвижения на рынке 2. Использование инновационного потенциала ТПУ в совершенствовании продукта и повышении его конкурентоспособности 3. Приобретение необходимых экспериментальных данных с промышленных установок 4. Разработка научного исследования</p>
<p>Угрозы: Уз1: Появление улучшенной модели на рынке в более короткие сроки Уз2: Отсутствие спроса на продукцию, так как основные ниши рынка заняты продуктами конкурентов Уз3: Нежелание предприятий по внедрению инновационного проекта</p>	<p>С и У: 1. Разработка более выгодных предложений для потребителей, чем у конкурентов 2. Продвижение новой технологии оптимизации процесса с применением математической модели</p>	<p>Сл и У: 1. Разработка предложений для пробного использования продукта с целью привлечения потребителей 2. Продолжение разработки продукта, поиск критериев для проверки адекватности модели 3. Заключение взаимовыгодных договоров с предприятиями с целью получения экспериментальных данных для проверки модели</p>

В данном разделе был проведен SWOT–анализ, представленный в таблице 19. По его результатам были выявлены сильные и слабые стороны

проекта, а также 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

4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке [48]:

- 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 20.

Таблица 20 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение задания	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Подбор и изучение материалов исследований	Бакалавр
	3	Выбор направления исследований	Бакалавр
	4	Календарное планирование работ по теме	Руководитель
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Составление математической и кинетической моделей	Бакалавр, руководитель
	6	Проведение теоретических расчетов	Бакалавр
	7	Обработка данных	Бакалавр, руководитель
Обобщение и оценка результатов	8	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель, бакалавр
	9	Определение целесообразности проведения процесса	Руководитель, бакалавр
Проведение ОКР			
Оформление отчета по НИР (комплекта документации по ОКР)	10	Составление пояснительной записки	Бакалавр
	11	Подготовка к защите дипломной работы	Руководитель, бакалавр
	12	Защита дипломной работы	Бакалавр

4.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудовые затраты в большинстве случаев образуют основную часть стоимости разработки, поэтому важным моментом является определение трудоемкости работ каждого из участников научного исследования. Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ожi}$ используется следующая формула [48]:

$$t_{ожi} = \frac{3t_{минi} + 2t_{маxi}}{5}, \quad (1)$$

где $t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел.-дн.;

$t_{минi}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{маxi}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями. Такое вычисление необходимо для обоснованного расчета заработной платы, так как удельный вес зарплаты в общей сметной стоимости научных исследований составляет около 65 %.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{ч_i}, \quad (2)$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб.дн.;

$t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость одной работы, чел.-дн.;

$ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

4.2.3 Разработка графика научного исследования

Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой [48]:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (3)$$

где T_{ki} - продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

T_{pi} - продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$ - коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{364}{364 - 52 - 14} = 1,22, \quad (4)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году ($T_{\text{кал}} = 364$);

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году ($T_{\text{вых}} = 52$ для шестидневной рабочей недели);

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году ($T_{\text{пр}}=14$).

Рассчитанные значения в календарных днях по каждой работе T_{ki} необходимо округлить до целого числа.

Все рассчитанные значения сведены в таблицу 22.

На основе таблицы 21 строится календарный план-график. Данный график приведен в таблице 22 с разбивкой по месяцам и декадам за период времени дипломирования.

Таблица 21 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоемкость работ						Длительность работ в рабочих днях T_{pi}		Длительность работ в календарных днях T_{ki}	
	t_{min} , чел-дни		t_{max} , чел-дни		$t_{ож}$, чел-дни					
	Бакалавр	Руководитель	Бакалавр	Руководитель	Бакалавр	Руководитель	Бакалавр	Руководитель	Бакалавр	Руководитель
Составление и утверждение задания		1		4		2,2		2,2		3
Подбор и изучение материалов исследований	10		16		12,4		12,4		16	
Выбор направления исследований	1		2		1,4		1,4		2	
Календарное планирование работ по теме		2		3		2,4		2,4		3
Составление математической и кинетической моделей	10	5	12	7	10,8	5,8	5,4	2,9	6	4
Проведение теоретических расчетов	15		18		16,2		16,2		20	
Обработка данных	10	4	15	6	12	4,8	6	2,4	8	3
Оценка эффективности полученных результатов	7	3	10	5	8,2	3,8	4,1	1,9	5	3
Определение целесообразности проведения процесса	3	2	4	3	3,4	2,4	1,7	1,2	2	2
Составление пояснительной записки	8		10		8,8		8,8		11	
Подготовка к защите дипломной работы	4	3	7	4	5,2	3,4	2,6	1,7	4	2
Защита дипломной работы	1		2		1,4		1,4		2	

Таблица 22 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

№	Вид работ	Исполнители	T _{кi} , кал. дн.	Продолжительность выполнения работ																
				январь			февраль			март			апрель			май			июнь	
				3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2		
1	Составление и утверждение задания	Руководитель	3	■																
2	Подбор и изучение материалов исследований	Бакалавр	16	▨																
3	Выбор направления исследований	Бакалавр	2			▨														
4	Календарное планирование работ по теме	Руководитель	3			■														
5	Составление математической и кинетической моделей	Бакалавр руководитель	6 4				▨	■												
6	Проведение теоретических расчетов	Бакалавр	20					▨												
7	Обработка данных	Бакалавр, руководитель	8 3								▨	■								
8	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель, бакалавр	3 5									■	▨							
9	Определение целесообразности проведения процесса	Руководитель, бакалавр	2 2										■	▨						
10	Составление пояснительной записки	Бакалавр	11											▨						
11	Подготовка к защите дипломной работы	Руководитель, бакалавр	2 4														■	▨		
12	Защита дипломной работы	Бакалавр	2															▨		

■ - Руководитель ▨ - Бакалавр

4.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения.

4.3.1 Расчет материальных затрат НТИ

Данная часть включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта.

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_m = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{расхi} , \quad (5)$$

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), в данной работе принимаем $k_T = 0,2$.

Материальные затраты, необходимые для данной разработки занесены в таблицу 23.

Таблица 23 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена на ед., руб.	k_T	Затраты на материалы, (Z_m), руб.
Бумага	уп.	1	265	0,2	318
Ручка	шт.	7	30		252
Тетрадь	шт.	2	15		36
Карандаш	шт.	3	30		108
Картридж для принтера	шт.	1	1300		1560
Итого:					2274

4.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ

В данном разделе все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стендов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по конкретной теме [48].

В данном случае стоимость оборудования, используемого при выполнении НИИ и имеющегося в научно-технической организации, учитывается в калькуляции в виде амортизационных отчислений. Все расчеты приведены в таблице 24.

Таблица 24 – Расчет бюджета затрат на оборудование для научной работы

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Общая стоимость оборудования, руб.
1.	Персональный компьютер	1	11 000
2.	Принтер HP	1	2 000
Итого:			13 000

4.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме.

Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы окладов и тарифных ставок. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20-30 % от тарифа или оклада. Расчет основной заработной платы сводится в таблицу 25.

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_p, \quad (6)$$

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

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб.дн. (таблица 6).

$Z_{\text{дн}}$ - среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле [48]:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (7)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. 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.

В таблице 25 представлен годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала.

Таблица 25 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Бакалавр
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	44	48
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
- отпуск	56	28
- невыходы по болезни	3	2
Действительный годовой фонд рабочего времени	248	273

Месячный должностной оклад работника [48]:

$$Z_m = Z_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_d) \cdot k_p, \quad (8)$$

где $Z_{\text{тс}}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3;

k_d – коэффициент доплат и надбавок, примем 0,35;

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 26.

Таблица 26 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	Разряд	$Z_{тс}$, руб.	$k_{пр}$	k_d	k_p	Z_m , руб.	$Z_{дн}$, руб.	T_p , руб.дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	ассистент	21760	0,3	0,35	1,3	46675	1957	20	39147
Инженер	-	26000	0,3	0,35	1,3	55770	2288	76	173888
Итого $Z_{осн}$:									213035

4.3.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы учитывают величину предусмотренных Трудовым кодексом РФ доплат за отклонение от нормальных условий труда, а также выплат, связанных с обеспечением гарантий и компенсаций.

Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле [48]:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн}, \quad (9)$$

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимается равным 0,12 – 0,15).

Результаты занесены в таблицу 27.

Таблица 27 – Расчет дополнительной заработной платы

Исполнители	$k_{доп}$	$Z_{осн}$, руб.	$Z_{доп}$, руб.
Руководитель	0,13	39147	5089
Инженер		173888	22606
Итого:			27694

4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы [48]:

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (10)$$

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

На 2016 г. в соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30%. На основании пункта 1 ст.58 закона №212-ФЗ для учреждений, осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2016 году водится пониженная ставка – 27,1 %.

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице 28.

Таблица 28 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнители	$k_{\text{внеб}}$	$Z_{\text{осн}}$, руб.	$Z_{\text{доп}}$, руб.	$Z_{\text{внеб}}$, руб.
Руководитель	0,271	39147	5089	11988
Инженер		173888	22606	53250
Итого:				65238

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, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле [48]:

$$Z_{\text{накл}} = (\text{сумма статей } 1 \div 7) \cdot k_{\text{нр}}, \quad (11)$$

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

4.3.7 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по приведен в таблице 29.

Таблица 29 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.	Примечание
1. Материальные затраты НТИ	2274	Пункт 3.4.1
2. Затраты на специальное оборудование для научных работ	13000	Пункт 3.4.2
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	213035	Пункт 3.4.3
4. Затраты по дополнительной заработной плате	27694	Пункт 3.4.4
5. Отчисления во внебюджетные фонды	65238	Пункт 3.4.5
6. Накладные расходы	51398,56	16 % от суммы статей 1-6
7. Бюджет затрат НТИ	372639,56	Сумма статей 1-7

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

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как [48]:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (12)$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

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

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом [48]:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i, \quad (13)$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки;

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_i^a, b_i^p – балльная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности представлен в таблице 30.

Таблица 30 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Объект исследования		
	Весовой коэффициент параметра	Исп. 1 (полученная модель)	Исп. 2 (аналог)
1. Повышение производительности труда	0,1	4	5
2. Функциональная мощность (предоставляемые возможности)	0,2	3	4
3. Цена	0,25	5	3
4. Энерго- и ресурсосбережение	0,15	5	5
5. Простота эксплуатации	0,15	4	4
6. Надежность	0,15	4	4
Итого	1	4,2	4

$$I_{p-исп1} = 0,1 \cdot 4 + 0,2 \cdot 3 + 0,15 \cdot 5 + 0,25 \cdot 5 + 0,15 \cdot 4 + 0,15 \cdot 4 = 4,2;$$

$$I_{p-исп2} = 0,1 \cdot 5 + 0,2 \cdot 4 + 0,25 \cdot 3 + 0,15 \cdot 5 + 0,15 \cdot 4 + 0,15 \cdot 4 = 4;$$

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ($I_{исп.i}$) определяется на основании интегрального показателя

ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле [48]:

$$I_{\text{исп.1}} = \frac{I_{\text{р-исп1}}}{I_{\text{финр}}}, \quad I_{\text{исп.2}} = \frac{I_{\text{р-исп2}}}{I_{\text{финр}}}. \quad (14)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта (см. таблицу 31) и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта ($\mathcal{E}_{\text{ср}}$):

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{исп.1}}}{I_{\text{исп.2}}}, \quad (15)$$

Таблица 31 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп.1 (полученная модель)	Исп.2 (аналог)
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,78	1,00
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,20	4,00
3	Интегральный показатель эффективности	5,38	4,00
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,00	0,74

Выводы:

В ходе данной работы была проведена оценка коммерческой ценности разработки. Основными потребителями являются заводы по переработке нефти и газа. Путь продвижения на рынке – мелкие заводы, а также общеобразовательные организации, которым требуется качественный, но недорогой продукт.

В ходе SWOT-анализа были выявлены слабые места проекта, а также возможные угрозы, связанные с его реализацией. Для них были найдены решения на основе сильных сторон и возможностей для научно-исследовательского проекта. Основными задачами являются: улучшение полученной модели, а также разработка оптимального пути продвижения продукта на рынок.

Также было проведено планирование научно-исследовательских работ, в ходе которого:

- была определена структура работ в рамках данного проекта с определением участников по каждой из работ;
- установлена продолжительность работ как в целом, так и для каждого участника проекта (для руководителя составляет 20 дней, для бакалавра – 76 дней);
- построен график проведения научных исследований, в ходе которого была оптимально распределена нагрузка.

В процессе формирования бюджета НТИ были рассчитаны основные затраты. Необходимый бюджет для реализации научно-технического исследования составил 372639,56 руб.

Заключительным этапом было определение эффективности проекта. На основании таблицы 31 можно сделать вывод, что полученный в ходе вариант решения (Исп.1) является оптимальным как с финансовой стороны, так и с позиции ресурсной эффективности, так как интегральный показатель эффективности выше, чем у аналога.

Заключение

В данной работе для исследования использовалась компьютерная моделирующая система «Activ», разработанная на базе Томского политехнического университета. С ее помощью были определены кинетические закономерности процесса, проведен расчет основных параметров эффективности, а также мониторинг работы промышленной установки каталитического риформинга.

Объектом исследования данной работы является установка каталитического риформинга ЛК – 6У Павлодарского нефтехимического завода.

Установка предназначена для получения высокооктанового компонента моторных топлив и технического водорода. Водородсодержащий газ, полученный в процессе риформинга, используется предприятием на установках гидроочистки или в качестве сырья установки производства водорода.

Решение обратной кинетической задачи в начале исследования позволило найти кинетические закономерности работы промышленной установки каталитического риформинга на катализаторе RG-682. Для проверки адекватности полученных закономерностей был проведен расчет и анализ параметров эффективности установки, сравнительный анализ работы катализаторов различных марок и прогноз оптимальной работы установки.

Проведя предварительный мониторинг работы установки за отдельно взятые периоды времени (03.01.2018 – 29.08.2018 и 04.03.2019 – 20.05.2019) и проанализировав результаты было отмечено, что режим работы установки близок к оптимальному, так как разница между текущей и оптимальной активностями в среднем составляет 18 %.

Исследование степени влияния изменения технологических параметров и состава входного сырья на эксплуатационные характеристики установки проводилось при варьировании температуры, давления и расхода сырья. В результате получено, что повышение температуры способствует повышению октанового числа катализата, определенное по исследовательскому методу.

Повышение температуры ускоряет протекание всех реакций риформинга, это приводит как к увеличению содержания ароматических углеводородов в продукте, следовательно, к повышению его качества, так и к увеличению содержания кокса на катализаторе, то есть уменьшению срока службы.

Повышение давление отрицательно влияет на селективность процесса риформинга, происходит уменьшение выхода водорода и катализата, причем он характеризуется относительно низким содержанием ароматических углеводородов и октановым числом.

Исследовав влияние расхода сырья на процесс риформинга можно сказать, что увеличение расхода сырья оказывает положительное влияние на выход водорода и катализата, однако содержание ароматических углеводородов и октановое число продукта снижаются.

В процессе сравнительного анализа различных марок катализаторов было выявлено, что наиболее подходящим для данных условий ведения процесса и состава сырья является катализатор марки ТНК-23. Он показывает высокие параметры эффективности, такие как содержание ароматических углеводородов, октановое число, выход водорода и выход риформата.

Прогнозирование работы установки позволяет подобрать оптимальный технологический режим для получения качественного продукта при минимальных затратах.

Проделанные расчеты наглядно демонстрируют возможности использования математической модели процесса и основанной на ней компьютерной программы при решении разнообразных технологических задач.

Подбор оптимальных технологических условий позволит оптимизировать установку каталитического риформинга и увеличить экономичность её эксплуатации.

Также была проведена оценка коммерческой ценности разработки, определены основные потребители, также выявлены слабые места проекта и возможные угрозы, связанные с его реализацией. Для них были найдены решения на основании сильных сторон проекта и возможностей. Было проведено

планирование научно-исследовательских работ. В процессе формирования бюджета НИИ были рассчитаны основные затраты по всем статьям проекта. Определение эффективности показало, что полученный вариант решения является оптимальным как с финансовой стороны, так и с позиции ресурсной эффективности.

Проанализирован характер действия при разработке и внедрению в эксплуатацию математической модели процесса риформинга на производстве. Выявлены основные вредные и опасные факторы при эксплуатации модели, как на рабочем месте, так и на производстве. Рассмотрены мероприятия по минимизации вредных выбросов в окружающую среду. А также проведен краткий обзор чрезвычайных ситуаций и мероприятия по их устранению.

Список использованных источников

1. Ахметов С.А. Технология переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов / С.А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2012. 672 с.
2. Кузьмина Р.И. (ред.) Каталитический риформинг углеводородов [Электронный ресурс] / Р.И. Кузьмина. – Саратов: Издательство СЮИ МВД России, 2010. – 252.
3. Технологический регламент ТОО «ПНХЗ» комбинированной установки ЛК - 6УС ТОО «ПНХЗ». Секция 200 – Каталитический риформинг. № П1-02.02 СП-301 ТР-1-2-13.
4. Мейерс Р.А. (ред.) Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд. [Электронный ресурс] / Р.А. Мейерс и др. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с.
5. Солодова Н.Л. Каталитический риформинг: учебное пособие [Электронный ресурс] / Н.Л. Солодова, А.И. Абдуллин, Е.А. Емельянычева. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. – 96 с.
6. Кондрашева Н.К. (ред.) Технологические расчеты и теория каталитического риформинга бензина: Учебное пособие / Н.К. Кондрашева, Д.О. Кондрашев, К.Г. Абдульминев. – Уфа: ООО «Монография», 2008. – 160 с.
7. Abdullah M. Catalytic Naphtha Reforming: Encyclopedia of Chemical Processing [Электронный ресурс] / Abdullah M. Aitani. – New York: Taylor and Francis:, 2007. – С. 397-406.
8. James G. Speight The Refinery of the Future [Электронный ресурс] / Publishing is an imprint of Elsevier, 2011. – 416 с.
9. Кирьянов Д.И. Современное состояние процесса каталитического риформинга бензиновых фракций . Опыт производства и промышленной эксплуатации катализаторов риформинга серии ПР [Электронный ресурс] / Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов, В.В. Пашков, А.Г. Проскура, Е.В. Затолкина, И.Е. Удрас, А.С. Белый // Российский хим. журн. – 2007. - № 4. – С. 60-68.

10. Гуреев А.А. Производство высокооктановых бензинов [Электронный ресурс] / А.А. Гуреев, Ю.М. Жоров, Е.В. Смирдович. – М.: Химия, 1981. – 224 с.
11. Бесков В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: Учебник для вузов / В.С. Бесков, В.С. Сафторонов. – М.: Химия, 1999. – 472 с.
12. Магарил, Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти [Электронный ресурс] / Р.З. Магарил. – М.: Химия, 1976. – 311 с.
13. Маслянский Г.Н. Каталитический риформинг бензинов. Химия и технология / Г.Н. Маслянский, Р.Н. Шапиро. –Л.: Химия, 1985.-213 с.
14. Corma A. Zeolites in Oil Refining and Petrochemistry [Электронный ресурс] / Corma A., Derouane E.G., Lemos F., Naccache C., Ribeiro F.R. [Электронный ресурс] // Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity. NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences). – 1992. – № 352. – С. 373-463.
15. Pieck CL, Sad MR, Parera JM. Chlorination of Pt–Re/Al₂O₃ during naphtha reforming [Электронный ресурс] // J Chem Tech Biotechnol 1996;67:61–6.
16. V.A. Mazzieri, C.L. Pieck, C.R. Vera, J.C. Yori, J.M. Grau Effect of Ge content on the metal and acid properties of Pt-Re-Ge/Al₂O₃-Cl catalysts for naphtha reforming [Электронный ресурс] // Applied Catalysis A: General 353 (2009) 93–100.
17. Borgna A, Garetto TF, Apesteguia CR, Moraweck B. Formation of bimetallic alloys in naphtha reforming Pt–Ge/ Al₂O₃ catalysts: an EXAFS study [Электронный ресурс] // Appl Catal A 1999;182:189–97.
18. Vanina A. Mazzieri, Javier M. Grau, Carlos R. Vera, Juan C. Yori, Jose´ M. Parera, Carlos L. Pieck Role of Sn in Pt–Re–Sn/ Al₂O₃–Cl catalysts for naphtha reforming [Электронный ресурс] // Catalysis Today 107–108 (2005) 643–650.
19. L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Figoli, C.R. Vera, J.M. Parera Trimetallic naphtha reforming catalysts II. Properties of the acid function and influence of the order of addition of the metallic precursors on Pt-Re-Sn/ Al₂O₃-Cl [Электронный ресурс] // Applied Catalysis A: General 269 (2004) 105–116.

20. Luciene S. Carvalho, Karla C.S. Conceição, Vanina A. Mazzieric, Patricio Reyesd, Carlos L. Pieckc, Maria do Carmo Rangel Pt–Re–Ge/ Al₂O₃ catalysts for n-octane reforming: Influence of the order of addition of the metal precursors [Электронный ресурс] // Applied Catalysis A: General 419–420 (2012) 156–163.

21. Viswanadham N, Kamble R, Sharma A, Kumar M, Saxena AK. Effect of Re on product yields and deactivation patterns of naphtha reforming catalyst [Электронный ресурс] // J Mol Catal A: Chem 2008;282:74–9.

22. 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 [Электронный ресурс] // Catal Commun 2006;7:627–32.

23. 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 [Электронный ресурс] // Appl Catal A Gen 2005;295:157–69.

24. Мартынов В.Л., Луцкий Д.С., Безматерных А. Применение полиметаллических модифицированных катализаторов в процессе каталитического риформинга. Современная техника и технологии, №5, 2015.

25. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа [Электронный ресурс] / Е.В. Смидович. – Ч.2. – М.: Химия, 1968. – 375 с.

26. Лич Б. (ред.) Катализ в промышленности: пер. с англ. [Электронный ресурс] / Б. Лич, Ю. Сандерс, Э. Шлоссмахер. – М.: Мир, 1986.

27. Мухлецов И.П. Технология катализаторов / И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжкина, В.Е. Сороко. – СПб.: Химия, 1979. – 328 с.

28. Колесников И.М. Катализ в нефтегазовой области: Учебное пособие [Электронный ресурс] / И.М. Колесников. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2013. – 484 с.

Т.1: Катализ в промышленности. – 312 с.

29. Mohamed A. Fahim, Taher A. Al-Sahhaf, Amal Elkilani Fundamentals of Petroleum Refining [Электронный ресурс]. – Elsevier, 2010. – 493с.

30. Uttam Ray Chaudhuri Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering [Электронный ресурс]. – CRC Press Taylor and Francis Group, 2011. – 380 с.
31. David S. J. «Stan» Jones, Peter R. Pujado Handbook of Petroleum Processing [Электронный ресурс]. – Springer, 2006. – 1356 с.
32. James G. Speight The Chemistry and Technology of Petroleum [Электронный ресурс]. - CRC Press Taylor and Francis Group, 2006. – 955 с.
33. Владимирова А.И. Установки каталитического риформинга [Электронный ресурс]. – М.: Нефть и газ, 1993. – 60 с.
34. Ластовкин Г.А. (ред.). Промышленные установки каталитического риформинга / Г.А. Ластовкин. – П.: Химия, 1984. – 231 с.
35. Davood Iranshahia, Ahmad Golrokha, Ehsan Pourazadib, Samrand Saeidic, Fausto Gallucci Progress in spherical packed-bed reactors: Opportunities for refineries and chemical industries [Электронный ресурс] // Chemical Engineering & Processing: Process Intensification 132 (2018) 16–24.
36. M.R. Rahimpour Enhancement of hydrogen production in a novel fluidized-bed membrane reactor for naphtha reforming [Электронный ресурс] // International journal of hydrogen energy 34 (2009) 2235 – 2251.
37. Khosravanipour Mostafazadeh A, Rahimpour MR. A membrane catalytic bed concept for naphtha reforming in the presence of catalyst deactivation [Электронный ресурс] // Chem Eng Process Process Intensification 2009;48:683–94.
38. 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 [Электронный ресурс] // Chem Eng Sci 2012;68:236–49.
39. 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 [Электронный ресурс] // Chem Eng J 2011;178:264–75.

40. Jorge Ancheyta Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining [Электронный ресурс]. – A John Wiley & Sons, 2011. – 525 с.

41. Babaqi S. Badiea, Takriff S. Mohd, Kamarudin S.K., Ali Othman Nur Tantiyani, Muneer Othman, Ba-Abbad Muneer / Comparison of Catalytic Reforming Processes for Process Integration Opportunities: Brief Review [Электронный ресурс] // International Journal of Applied Engineering Research. – 2016. – № 11. – С. 9984-9989.

42. Кравцов А.В. Компьютерное прогнозирование работы промышленных катализаторов процессов риформинга и изомеризации углеводородов бензиновой фракции: учебное пособие [Электронный ресурс] / А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Е.С. Шарова, Н.В. Чеканцев, Д.С. Полубоярцев; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 129 с.

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

44. Zagoruiko A.N. Unsteady-state kinetic simulation of naphtha reforming and coke combustion processes in the fixed and moving catalyst beds [Электронный ресурс] / A.N. Zagoruiko, A.S. Belyi, M.D. Smolikov, A.S. Noskov // Catalysis Today, 2013.

45. Загоруйко А. Н. Математическое моделирование каталитических процессов нефтепереработки на основе термодинамически содержательных кинетических моделей [Электронный ресурс] / А.Н. Загоруйко, А.С. Носков // Новосибирск : Ин-т катализа СО РАН, 2014. – С. 55–56.

46. Математическое моделирование каталитических процессов нефтепереработки на основе термодинамически содержательных кинетических моделей [Электронный ресурс] / А. Н. Загоруйко, А. С. Носков, А. С. Белый, М. Д. Смольков // Михаил Гаврилович Слинко – служение науке и Отечеству : [сб.]. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2014. – С. 441–449.

47. Загоруйко А.Н. Математическое моделирование процесса риформинга бензиновых фракций на основе термодинамически содержательных кинетических моделей [Электронный ресурс] // Сборник XV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке». 2014. – С.3-8
48. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие [Электронный ресурс] / Н.А. Гаврикова, И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2014. – 73 с.
49. Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 01.04.2019)
50. Охрана труда // НГСП – информ, 2018. - № 6(237). – 64 с.
51. Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2-10 г. N 426 – ФЗ «О специальной оценке условий труда»
52. ГОСТ Р ИСО 6385-2016. Эргономика. Применение эргономических принципов при проектировании производственных систем.
53. ПБ 03-576-03 "Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением"
54. СН 2.2.4/2.1.8.562-96 Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки. Санитарные нормы
55. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
56. ГОСТ Р 55710-2013 Освещение рабочих мест внутри зданий. Нормы и методы измерений
57. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
58. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением N 1)

59. СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений
60. ГОСТ 12.1.010-76 ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования.
61. ГОСТ Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
62. ГОСТ 12.4.011-89 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Средства защиты работающих. Общие требования и классификация
63. ГОСТ 12.1.004. – 91. Пожарная безопасность. Общие требования.
64. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 "Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов" (с изменениями на 25 апреля 2014 года)
65. ГН 2.1.6.3492-17 "Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений" (с изменениями на 31 мая 2018 года)
66. ГН 2.1.5.1315-03 предельно допустимые концентрации (пдк) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования
67. ГОСТ 17.1.3.13–86. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнений.
68. СанПиН 2.1.7.1322-03 "Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления"(утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 30 апреля 2003 г.)
69. ГОСТ Р 22.9.22. – 2014. Безопасность в чрезвычайных ситуациях.