На правах рукописи

Сгибнев Александр Владимирович

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ ПРОЦЕССА С ЕЛЕКТИВНОГО ГИДРОКРЕКИНГА ДЛЯ РАСЧЕТА КОМПЛЕКСНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКООКТАНОВЫХ БЕНЗИНОВ

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Томск – 2000 г.

Работа выполнена в Томском политехническом университете

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор Кравцов А.В.

Консультант
кандидат технических наук, доцент Иванчина Э.Д.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Полищук Ю.М.

кандидат технических наук,
Зеленко И.Ю.

Ведущая организация: Управление научно-технического развития
ОАО «ТНХК»

Защита диссертации состоится 27 сентября 2000 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 003.68.01 в Институте химии нефти СО РАН по адресу: г. Томск, пр. Академический, 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии нефти СО РАН.

Автореферат разослан 15 августа 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук Т.А.Сагаченко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Из проведенного анализа фактического состояния производства бензинов в нефтеперерабатывающей промышленности видно, что в нашей стране сохраняется тенденция неглубокой переработки нефти: наращивание выпуска товарных бензинов осуществлялось за счет строительства новых и увеличения действующих мощностей установок каталитического риформинга, в то время как в мировой нефтеперерабатывающей промышленности - за счет вовлечения процессов висбрекинга, гидрокрекинга, каталитического крекинга и изомеризации.

Начиная с 70-х годов повышение качества бензинов происходило в основном за счет использования биметаллических катализаторов (в основном Pt-Re каталитические системы). В конце 80-х - начале 90-х годов повысились требования к эксплуатационным характеристикам автомобильных бензинов (ограничение содержания суммарной ароматики - не более 40%, с последующим уменьшением содержания бензола с 5 до 2%). Эти жесткие ограничения практически невозможно выполнить только усовершенствованием процесса каталитического риформинга. Объективной необходимостью стал вариант создания комплексной технологии: совмещения процессов (каталитического риформинга бензиновых фракций, отдельной переработки пентан-гексановой фракции в процессе изомеризации или алкилирования, а также селективного гидрокрекинга на цеолитных катализаторах) в единую технологическую линию для переработки углеводородного сырья. Таким образом, разработка комплексных технологий стала одним из наиболее перспективных направлений повышения эффективности производства товарных бензинов.

При повышении эффективности комплексных технологий производства товарных бензинов необходимо проведение исследований технологических режимов процессов с учетом изменяющегося состава сырья. Решение данной задачи невозможно с использованием экспериментальных методов или метода физического моделирования из-за больших материальных и временных затрат.

Наиболее эффективно на современном уровне рассчитать комплексные технологии производства товарных бензинов можно с использованием метода математического моделирования на основании физико-химического подхода.

Таким образом, для разработки эффективных комплексных технологий необходимо использовать метод математического моделирования. Это позволит рассчитывать варианты реконструкции с учетом специфики производства каждого конкретного НПЗ.

В данной работе под комплексными технологиями производства высокооктановых бензинов понимается сочетание процессов каталитического риформинга, селективного гидрокрекинга и изомеризации, протекающих на Pt-содержащих катализаторах, с последующим компаундированием технологических потоков. Физико-химические модели процессов каталитического риформинга и изомеризации на Pt-содержащих катализаторах были ранее разработаны, программно реализованы и включены в компьютерную моделирующую систему расчета комплексных технологий производства высокооктановых бензинов. Но до настоящего времени не была разработана математическая модель процесса селективного гидрокрекинга на Pt-цеолитных катализаторах, пригодная для исследований комплексных технологий, включающих процессы каталитического риформинга, селективного гидрокрекинга и изомеризации.

На основании изложенного целью работы является:

- разработка математической модели процесса селективного гидрокрекинга для выполнения расчетов комплексных технологий производства высокооктановых бензинов.

Для этого необходимо было решить следующие задачи:

- проведение анализа современного состояния производства высокооктановых бензинов;

- выявление физико-химических закономерностей превращения углеводородов на Pt-цеолитных катализаторах;
- разработку и программную реализацию физико-химической модели процесса селективного гидрокрекинга на Pt-цеолитных катализаторах;
- проведение численной оценки кинетических параметров реакций селективного гидрокрекинга на Pt-цеолитных катализаторах;
- расширение компьютерной моделирующей системы комплексной технологии производства высокооктановых бензинов включением в нее разработанной и программно реализованной физико-химической модели процесса селективного гидрокрекинга на Pt-цеолитных катализаторах;
- разработку методики обработки данных технологического регламента промышленных установок и хроматографического анализа широкой бензиновой фракции для компьютерного анализа работы промышленных установок производства бензинов;
- внедрение результатов расчетов комплексных технологий производства высокооктановых бензинов с использованием разработанной компьютерной моделирующей системы на ряде НПЗ.

Научная новизна работы

1. Впервые описаны кинетические закономерности превращения углеводородов на Pt-цеолитных катализаторах и рассчитаны кинетические параметры реакций процесса селективного гидрокрекинга, на основании которых показана общность формализованного механизма протекания реакций превращения углеводородов на Pt-содержащих катализаторах.

2. Впервые, с учетом физико-химических закономерностей превращения углеводородов на Pt-цеолитных катализаторах, разработана математическая модель процесса селективного гидрокрекинга.

Практическая ценность

Выполнен анализ режимов работы реактора селективного гидрокрекинга.

Установлен интервал оптимальных температур для процесса селективного гидрокрекинга при различном составе углеводородного сырья. Выполнена оценка эффективности комплексной технологии «риформинг - селективный гидрокрекинг» (на примере установки каталитического риформинга с «хвостовым» реактором селективного гидрокрекинга Ачинского НПЗ) и показано, что захолаживание реактора селективного гидрокрекинга целесообразно осуществлять путем замены водородсодержащего газа на пентан-гексановую фракцию. При этом необходимое количество захолаживающей добавки (пентан-гексановой фракции) рассчитывается в созданной компьютерной системе в зависимости от ее состава и предлагается как оптимальное. Предложена и программно реализована методика обработки экспериментальных данных для компьютерного анализа работы промышленных установок производства бензинов, которая используется при разработке комплексных технологий производства высокооктановых бензинов. Сформированные в ходе выполнения работы математические модели и основанные на них компьютерные программы внедрены и активно используются на Ачинском, Киришском, Омском и Ангарском НПЗ для оптимизации технологического режима и анализа вариантов реконструкции технологической схемы производства высокооктановых бензинов. Разработанные компьютерные комплексы могут быть использованы для анализа производств с аналогичной технологией. Кроме того, данные разработки применяются для обучения обслуживающего персонала.

Апробация работы

Основные результаты, изложенные в диссертации, обсуждались на научных семинарах кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета, на 10-м отраслевом совещании "Проблемы и перспективы развития ТНХК" (г. Томск, 1996 г.), на XIII Международной конференции по химическим реакторам "Химреактор-13"

(г.Новосибирск, 1996 г.), на Первом Международном научном симпозиуме в рамках Международного научного конгресса студентов, аспирантов и молодых ученых "Молодежь и наука - третье тысячелетие" (г. Томск:, 1997г.), на третьей международной конференция по химии нефти (г. Томск, 1997 г.), на научно-методической конференции ТПУ (г. Томск, 1997 г.), на XIV Международной конференции по химическим реакторам "Химреактор-14" (г. Томск, 1998г.).

Положения выносимые на защиту:

- математическая модель процесса селективного гидрокрекинга с учетом физико-химических закономерностей превращения углеводородов на Pt-цеолитных катализаторах;
- методика обработки экспериментальных данных для компьютерного анализа работы промышленных установок производства бензинов;
- профильная компьютерная моделирующая система, основанная на выполненных научных разработках по физико-химическим основам технологии процессов, составляющих комплексную технологию производства товарных бензинов на Pt-катализаторах;
- результаты оценки эффективности комплексной технологии «риформинг-селективный гидрокрекинг».

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 2 статьи, 1 депонированная рукопись, 5 тезисов докладов и зарегистрированы 4 компьютерные программы.

Объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и приложения. Работа изложена на 174 машинописных страницах, содержит 19 рисунков, 24 таблицы и список литературы, включающий 134 наименования публикаций отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы данной диссертационной работы и дана краткая аннотация.

В первой главе содержится анализ публикаций, касающихся вопросов моделирования и оптимизации процессов производства высокооктановых бензинов.

В ней рассмотрены проблемы производства высокооктановых бензинов и пути их решения. А также проведен анализ фактического состояния производства бензинов в нефтеперерабатывающей промышленности России и за рубежом.

Во второй главе рассматриваются физико-химические закономерности превращения углеводородов на Pt-цеолитных катализаторах.

Выполненные исследования физико-химических закономерностей превращения углеводородов в реакциях циклизации, изомеризации и гидрокрекинга показывают, что кинетические свойства углеводородов гомологического ряда непрерывно меняются по мере увеличения длины молекулы. Однако для эрионитных катализаторов наблюдается клеточный эффект.

1. Зависимость коэффициентов диффузии от длины цепи имеет экстремальный характер с минимумом при C_8 и максимумом при C_{12}.
2. Нормальные углеводороды C_7, C_8 и C_9 отсутствуют в продуктах гидрокрекинга.
3. Скорость превращения *н*- октана - наименьшая.

Каталитически активные центры располагаются внутри пор и на внешней поверхности цеолитов. Концентрация внутренних центров во много раз превышает концентрацию поверхностных центров.

Составлена схема реакций превращения углеводородов на Pt-цеолитных катализаторах, которая может быть представлена совокупностью следующих стадий (рис.1).

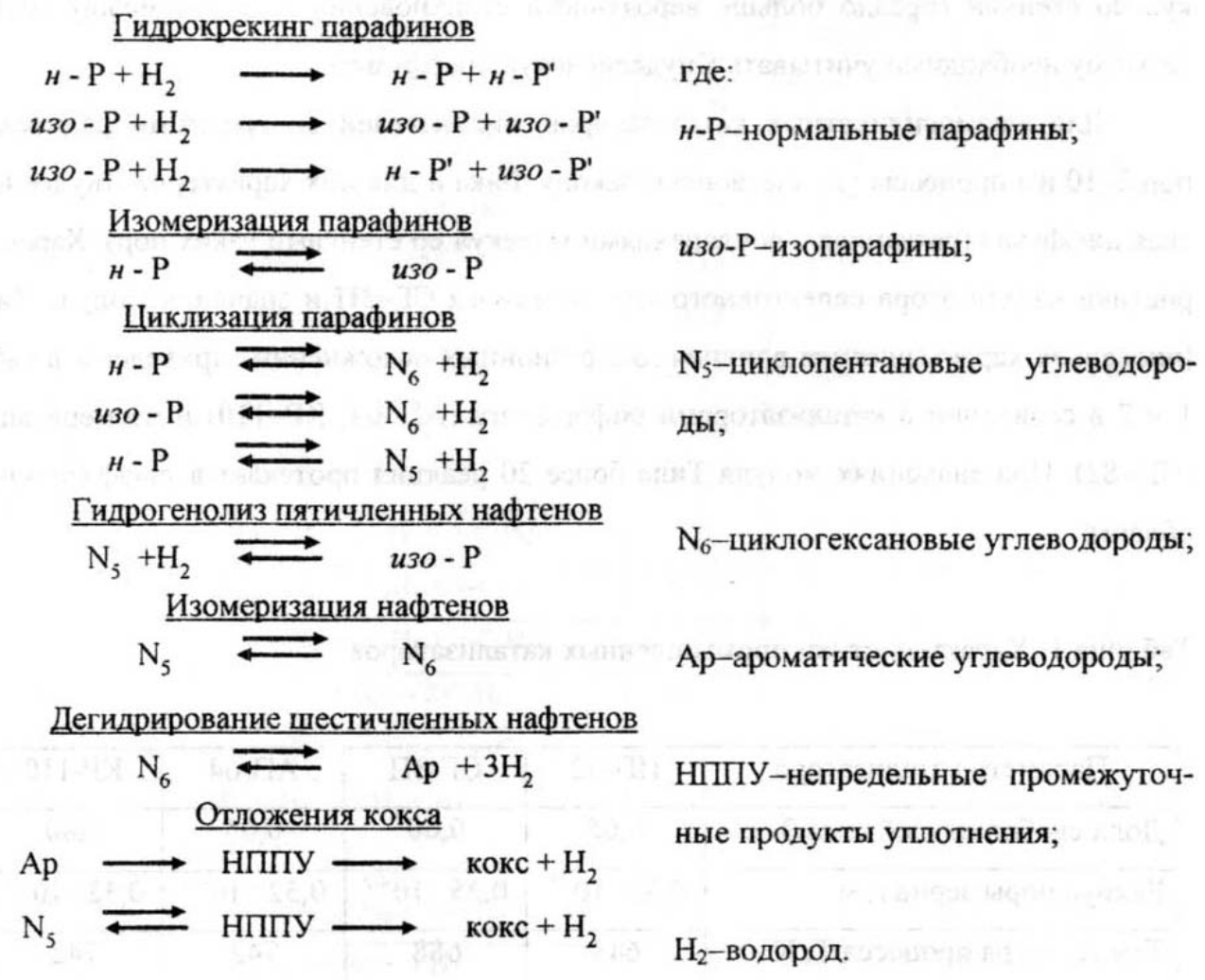

Рис. 1. Схема реакций превращения углеводородов на Pt-цеолитных катализаторах

В третьей главе рассмотрены вопросы построения компьютерной системы комплексных технологий производства высокооктановых бензинов {разработка и программная реализация математической модели процесса селективного гидрокрекинга бензиновой фракции и методики обработки

экспериментальных данных для компьютерного анализа работы промышленных установок производства бензинов).

Процесс селективного гидрокрекинга протекает в газовой фазе на Pt-катализаторах с высокоразвитой поверхностью, поэтому необходимо рассмотреть возможные диффузионные осложнения.

В узких порах промышленных катализаторов вероятность столкновения молекул со стенкой гораздо больше вероятности столкновения молекул между собой. Поэтому необходимо учитывать Кнудсеновскую диффузию.

Для алюмосиликатных катализаторов, силикагелей со средними радиусами пор 2-10 нм процессы удовлетворяют закону Фика и для них характерна Кнудсеновская диффузия (связанная с соударениями молекул со стенками узких пор). Характеристики катализатора селективного гидрокрекинга СГ-ЗП и значения модуля Тиле (численная характеристика влияния диффузионных осложнений) приведены в табл. 1 и 2 в сравнении с катализаторами риформинга (АП-64, КР-110) и изомеризации (ИП-82). При значениях модуля Тиле более 20 реакция протекает в диффузионной области.

Таблица 1. Характеристики промышленных катализаторов

Параметр катализатора	ИП-82	СГ-3П	АП-64	КР-110
Доля свободного объема θ	0,65	0,60	0,65	0,80
Радиус поры зерна r, м	$0{,}32 \cdot 10^{-09}$	$0{,}25 \cdot 10^{-09}$	$0{,}32 \cdot 10^{-09}$	$0{,}32 \cdot 10^{-09}$
Температура процесса T, K	643	688	742	742
Радиус гранулы R, м	$0{,}15 \cdot 10^{-06}$	$0{,}15 \cdot 10^{-06}$	$0{,}14 \cdot 10^{-06}$	$0{,}14 \cdot 10^{-06}$
Насыпная плотность ρ, кг/м^3	640	630	630	640
Удельная поверхность, м^2/г	200	240	195	210

Таблица 2. Значения модуля Тиле для промышленных катализаторов

№ п/п	Реакция	ИП-82	СГ-3П	АП-64	КР-110
1	*н*-$C_5H_{12} \rightarrow$ *изо*-C_5H_{12}	0,01	0,05	0,34	0,50
2	*н*-$C_5H_{12} \rightarrow$ МЦП + H_2	0,11	0,02	0,11	0,15
3	*н*-$C_6H_{14} \rightarrow$ 2-МП	0,24	0,07	0,48	0,57
4	*н*-$C_6H_{14} \rightarrow$ 3-МП	0,34	0,07	0,48	0,57
5	*н*-$C_6H_{14} \rightarrow$ ЦГС + H_2	0,00	0,02	0,09	0,19
6	*н*-C_6H_{14} + $H_2 \rightarrow$ C_2H_6 + *н*-C_4H_{10}	0,01	0,04	0,55	0,49
7	*н*-C_6H_{14} + $H_2 \rightarrow$ 2 C_3H_8	0,01	0,07	0,55	0,49
8	*н*-$C_7H_{16} \rightarrow$ 2-МГ	0,13	0,10	1,77	0,67
9	*н*-$C_7H_{16} \rightarrow$ 3-МГ	0,13	0,10	1,77	0,67
10	*н*-$C_7H_{16} \rightarrow$ 3, 3-ДМП	0,13	0,07	1,77	0,67
11	*н*-$C_7H_{16} \rightarrow$ 2, 4-ДМП	0,13	0,07	1,77	0,67
12	*н*-$C_7H_{16} \rightarrow$ 2, 3-ДМП	0,13	0,05	1,77	0,67
13	*н*-C_7H_{16} + $H_2 \rightarrow$ CH_4 + *н*-C_6H_{14}	0,17	0,08	0,67	0,67
14	*н*-C_7H_{16} + $H_2 \rightarrow$ C_2H_6 + *н*-C_5H_{12}	0,17	0,13	0,67	0,67
15	*н*-C_7H_{16} + $H_2 \rightarrow$ C_3H_8 + *н*-C_4H_{10}	0,17	0,13	0,67	0,67
16	2, 3-ДМБ + $H_2 \rightarrow$ 2 C_3H_8	0,01	0,03	0,46	0,48
17	2, 3-ДМБ + $H_2 \rightarrow$ CH_4 + *изо*-C_5H_{12}	0,01	0,03	0,46	0,48
18	2-МГ + $H_2 \rightarrow$ CH_4 + *н*-C_6H_{14}	0,01	0,04	0,55	0,61
19	2-МГ + $H_2 \rightarrow$ C_3H_8 + *н*-C_4H_{10}	0,01	0,07	0,55	0,61
20	2-МГ + $H_2 \rightarrow$ C_3H_8 + *изо*-C_4H_{10}	0,01	0,04	0,55	0,61
21	ЦГС $\rightarrow$ Ар + 3 H_2	0,02	0,28	4,10	4,29
22	МЦП $\rightarrow$ МЦГ	0,02	0,05	1,29	1,35

Значения энергий активации и констант скоростей реакций в процессе селективного гидрокрекинга (катализатор СГ-ЗП) в сравнении с процессами риформинга (катализатор АП-64, КР-110) и изомеризации (катализатор ИП-82) приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3. Энергия активации реакций на промышленных катализаторах изомеризации, селектоформинга и риформинга, ккал/моль

№ п/п	Реакция	Энергия активации			
		ИП-82	СГ-3П	АП-64	КР-110
1	$н\text{-}C_5H_{12} \rightarrow изо\text{-}C_5H_{12}$	28.0	28.8	33.0	42.7
2	$н\text{-}C_5H_{12} \rightarrow$ МЦП + H_2	31.0	30.0	56.0	31.0
3	$н\text{-}C_6H_{14} \rightarrow$ 2-МП	23.3	25.3	31.0	31.0
4	$н\text{-}C_6H_{14} \rightarrow$ 3-МП	23.9	25.3	31.0	31.0
5	$н\text{-}C_6H_{14} \rightarrow$ ЦГС + H_2	41.0	38.0	54.0	52.0
6	$н\text{-}C_6H_{14} + H_2 \rightarrow C_2H_6 + н\text{-}C_4H_{10}$	29.9	29.0	38.7	38.7
7	$н\text{-}C_6H_{14} + H_2 \rightarrow 2\ C_3H_8$	29.9	27.0	38.7	38.7
8	$н\text{-}C_7H_{16} \rightarrow$ 2-МГ	18.7	25.0	29.0	29.0
9	$н\text{-}C_7H_{16} \rightarrow$ 3-МГ	18.7	25.0	29.0	29.0
10	$н\text{-}C_7H_{16} \rightarrow$ 3, 3-ДМП	18.7	25.2	29.0	29.0
11	$н\text{-}C_7H_{16} \rightarrow$ 2, 4-ДМП	18.7	25.2	29.0	29.0
12	$н\text{-}C_7H_{16} \rightarrow$ 2, 3-ДМП	18.7	25.0	29.0	29.0
13	$н\text{-}C_7H_{16} + H_2 \rightarrow CH_4 + н\text{-}C_6H_{14}$	28.2	30.0	35.7	35.7
14	$н\text{-}C_7H_{16} + H_2 \rightarrow C_2H_6 + н\text{-}C_5H_{12}$	28.2	28.0	35.7	35.7
15	$н\text{-}C_7H_{16} + H_2 \rightarrow C_3H_8 + н\text{-}C_4H_{10}$	28.2	25.0	35.7	35.7
16	2, 3-ДМБ + $H_2 \rightarrow 2\ C_3H_8$	33.3	30.0	37.7	37.7
17	2, 3-ДМБ + $H_2 \rightarrow CH_4 + изо\text{-}C_5H_{12}$	33.3	41.0	37.7	37.7
18	2-МГ + $H_2 \rightarrow CH_4 + н\text{-}C_6H_{14}$	27.9	34.0	34.7	34.7
19	2-МГ + $H_2 \rightarrow C_3H_8 + н\text{-}C_4H_{10}$	27.9	29.0	34.7	34.7
20	2-МГ + $H_2 \rightarrow C_3H_8 + изо\text{-}C_4H_{10}$	27.9	34.0	34.7	34.7
21	ЦГС $\rightarrow$ Ар + 3 H_2	30.0	25.0	25.0	25.0
22	МЦП $\rightarrow$ МЦГ	18.0	25.0	28.0	25.0

Таблица 4. Константы скоростей реакций в процессах изомеризации, селектоформинга и риформинга при Т=415^{0}С для различных промышленных катализаторов, $с^{-1}$

№ п/п	Реакция	Константа скорости			
		ИП-82	СГ-3П	АП-64	КР-110
1	$н\text{-}C_5H_{12} \rightarrow изо\text{-}C_5H_{12}$	0.033	0.006	0.030	0.060
2	$н\text{-}C_5H_{12} \rightarrow$ МЦП + H_2	0.039	0.001	0.000	0.000
3	$н\text{-}C_6H_{14} \rightarrow$ 2-МП	0.180	0.013	0.050	0.090
4	$н\text{-}C_6H_{14} \rightarrow$ 3-МП	0.340	0.014	0.050	0.090
5	$н\text{-}C_6H_{14} \rightarrow$ ЦГС + H_2	0.000	0.001	0.0001	0.0006
6	$н\text{-}C_6H_{14} + H_2 \rightarrow C_2H_6 + н\text{-}C_4H_{10}$	0.002	0.005	0.040	0.020
7	$н\text{-}C_6H_{14} + H_2 \rightarrow 2\ C_3H_8$	0.002	0.011	0.040	0.020
8	$н\text{-}C_7H_{16} \rightarrow$ 2-МГ	0.044	0.026	0.100	0.130
9	$н\text{-}C_7H_{16} \rightarrow$ 3-МГ	0.044	0.026	0.100	0.130
10	$н\text{-}C_7H_{16} \rightarrow$ 3, 3-ДМП	0.044	0.013	0.100	0.130
11	$н\text{-}C_7H_{16} \rightarrow$ 2, 4-ДМП	0.044	0.013	0.100	0.130
12	$н\text{-}C_7H_{16} \rightarrow$ 2, 3-ДМП	0.044	0.007	0.100	0.130
13	$н\text{-}C_7H_{16} + H_2 \rightarrow CH_4 + н\text{-}C_6H_{14}$	0.085	0.014	0.080	0.060
14	$н\text{-}C_7H_{16} + H_2 \rightarrow C_2H_6 + н\text{-}C_5H_{12}$	0.085	0.040	0.080	0.060
15	$н\text{-}C_7H_{16} + H_2 \rightarrow C_3H_8 + н\text{-}C_4H_{10}$	0.085	0.040	0.080	0.060
16	2, 3-ДМБ + $H_2 \rightarrow 2\ C_3H_8$	0.001	0.003	0.040	0.030
17	2, 3-ДМБ + $H_2 \rightarrow CH_4 + изо\text{-}C_5H_{12}$	0.001	0.003	0.040	0.030
18	2-МГ + $H_2 \rightarrow CH_4 + н\text{-}C_6H_{14}$	0.200	0.003	0.060	0.060
19	2-МГ + $H_2 \rightarrow C_3H_8 + н\text{-}C_4H_{10}$	0.200	0.011	0.060	0.060
20	2-МГ + $H_2 \rightarrow C_3H_8 + изо\text{-}C_4H_{10}$	0.200	0.004	0.060	0.060
21	ЦГС $\rightarrow$ Ар + 3 H_2	0.001	0.190	7.460	3.730
22	МЦП $\rightarrow$ МЦГ	0.001	0.007	0.250	0.300

Оценка значений эффективных параметров выполнена по экспериментальным данным решением обратной кинетической задачи с использованием симплекс-метода.

Анализ констант скоростей показывает, что целевая реакция гидрокрекинга протекает быстрее на Pt-цеолитном катализаторе СГ-ЗП, чем реакция гидрирования-дегидрирования и реакция изомеризации. В то же время реакции гидрирования-дегидрирования на катализаторе процесса селективного гидрокрекинга СГ-ЗП протекают медленнее на несколько порядков, чем на катализаторах процессов каталитического риформинга и изомеризации.

При построении математической модели процесса селективного гидрокрекинга бензинов принимаем следующие допущения:

- за основу выбираем модель идеального вытеснения;
- тепловой режим в реакторе - адиабатический;
- принимаем формализованный механизм превращения углеводородов;
- углеводороды объединяем в группы (например, группа монозамещенных изоалканов, группа дизамещенных изоалканов, группа ароматических углеводородов C_9, группа ароматических углеводородов C_{10}). Такое объединение в группы необходимо выполнять, так как нет возможности рассматривать индивидуальные углеводороды всей широкой фракции.

В общем виде уравнение материального баланса будет иметь следующий вид:

$$G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^{m} W_j , \qquad (1)$$

при $Z=0$ $C_i=0$,

при $V=0$ $C_i=C$ (на входе в реактор),

где G – расход сырья; C_i – концентрация i-го компонента;

Z – объем переработанного сырья; $i=1, ..., N$; $j=1, ..., M$;

N – число веществ, участвующих в реакциях; M – число реакций;

W_j – скорость протекания j-й реакции.

Уравнение теплового баланса реактора с неподвижным слоем катализатора будет иметь следующий вид:

$$G \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{1}{C_P^{см}} \cdot \sum_j Q_j, \qquad (2)$$

при $Z=0$, $T=T_0$,

при $V=0$, $T=T_{вх}$.

где $C_P^{см}$ – теплоемкость смеси; Q_j – тепловой эффект j-й реакции.

Системы уравнений (1) и (2) записываются для каждого из веществ, участвующих в реакциях, согласно формализованному механизму.

Сравнительные результаты расчетов проверки модели на адекватность (проведенных на построенной математической модели селективного гидрокрекинга бензиновой фракции) и экспериментальных данных (полученных с установки Л-35-11/300 ПО «Киришинефтеоргсинтез») представлены в табл. 5.

Таблица 5. Результаты проверки модели на адекватность

Компонент	Сырье, % вес.	Продукт, % вес.	
		Расчет	Эксперимент
Метан	0.00	0.00	0.00
Этан	0.00	0.03	0.01
Пропан	0.00	1.45	0.75
н-Бутан	0.50	2.33	1.48
изо-Бутан	0.02	0.58	0.66
н-Пентан	27.68	19.93	20.38
изо-Пентан	13.60	21.42	20.90
н-Гексан	15.37	6.99	8.82
2-Метил-Пентан	12.71	15.09	14.40
3-Метил-Пентан	7.91	10.13	10.04
2.2-Ди-Метил-Бутан	0.43	2.81	2.26
2.3-Ди-Метил-Бутан	1.83	2.62	2.36
н-Гептан	1.12	0.31	0.40
изо-Гептан	3.42	2.43	2.71
н-Октан	0.25	0.05	0.09
Цикло-Пентан	3.24	3.56	3.33
Метил-Цикло-Пентан	6.36	6.60	7.89
Метил-Гексан	2.44	0.55	1.15
Бензол	0.89	1.86	0.91
Ди-Метил-Цикло-Пентан	1.75	0.82	0.99
Толуол	0.04	0.31	0.01
Метил-Цикло-Гексан	0.42	0.13	0.47

Погрешность расчетов по ключевым компонентам не превышает 2 %. Таким образом, построенная математическая модель процесса селективного гидрокрекинга бензиновой фракции адекватно описывает реальный промышленный процесс.

Для проведения расчетов промышленных технологий необходим сбор и обработка экспериментальных данных. Но с промышленных установок поступают данные, различающиеся по набору индивидуальных компонентов, так как отсутствует ГОСТированная методика представления данных анализа. Таким образом, результаты хроматографического анализа углеводородного состава сырья и продукта с различных НПЗ не содержат постоянный набор индивидуальных компонентов.

В связи с чем возникла необходимость создания методики и ее программной реализации для обработки экспериментальных данных с последующим компьютерным анализом работы промышленных установок производства бензинов. Основной целью создания данной прикладной программы является компьютерная обработка данных с действующих промышленных установок для использования их при моделировании комплексных технологий и проведении технологических расчетов.

Разработанная программа позволяет задавать тип установки производства бензинов для различных нефтеперерабатывающих заводов, от выбора которого зависят параметры разработанных моделей переработки углеводородов на Pt-катализаторах, учитывающие особенности технологии выбранной установки (мощность по сырью, тип загруженного катализатора и т.д.) (рис. 2).

По результатам проведённых расчётов программа формирует исходные данные для расчёта моделей технологических схем. Все результаты проведённых расчётов могут представляться непосредственно пользователю, либо систематизироваться в соответствующих файлах.

Созданная и программно реализованная методика для обработки экспериментальных данных является составным блоком компьютерной системы для моделирования комплексных технологий производства

высокооктановых бензинов, С помощью нее проведен сравнительный анализ работы промышленных установок производства товарных бензинов ряда НПЗ (Ачинского, Ангарского, Омского, Киришского и др.).

Рис.2. Схема обработки экспериментальных данных с промышленных установок

Четвертая глава посвящена выбору и повышению эффективности комплексных технологий производства высокооктановых бензинов с применением разработанных компьютерных моделей. В данной главе содержатся результаты компьютерного анализа данных на примере секции 200 Ачинского НПЗ, включающей процесс каталитического риформинга и селективного гидрокрекинга, и рассматриваются пути повышения ее эффективности.

Комплексные технологии производства товарных бензинов включают в себя раздельную переработку широкой бензиновой фракции в различных процессах (каталитический риформинг, селективный гидрокрекинг, изомеризация), с последующим смешением продуктов на стадии компаундирования товарных бензинов. Таким образом, комплексные технологии производства высокооктановых бензинов заключаются в сочетании процесса каталитического риформинга бензиновой фракции, как базового

процесса, с процессом переработки головной фр. 62 - 85°С селективным гидрокрекингом или изомеризацией. При глубокой переработке нефти компонентами товарных бензинов могут быть катализаты каталитического крекинга и алкилирования.

Комплексные технологии производства товарных бензинов включают также и процесс компаундирования, который заключается в смешении технологических потоков, а также добавок и присадок (которые позволяют повысить детонационную стойкость бензинов) с целью получения товарного продукта требуемого качества.

Таким образом, в данной работе под комплексными технологиями производства высокооктановых бензинов понимается сочетание процессов каталитического риформинга, селективного гидрокрекинга и изомеризации, протекающих на Pt-содержащих катализаторах, с последующим компаундированием технологических потоков.

В промышленности отдельные установки селективного гидрокрекинга в настоящее время не используются, а применяют их в комплексных схемах производства товарных бензинов.

Существуют различные варианты промышленной реализации процесса селективного гидрокрекинга:

1. процесс селективного гидрокрекинга может быть использован в сочетании с процессом каталитического риформинга в качестве хвостового или головного реактора;

2. процесс изоселектоформинга предназначен для переработки прямогонной фракции, состоящей в основном из парафиновых углеводородов C_5-C_7, с целью получения высокооктанового компонента автомобильного бензина изомеризацией *н*-парафинов на алюмоплатиновом катализаторе ИП-82 в двух последовательных реакторах изомеризации с последующим гидрокрекингом на эрионитном катализаторе СГ-ЗП;

3. установка производства высокооктановых бензинов может состоять из параллельного включения реактора процесса селективного гидрокрекинга с блоком реакторов каталитического риформинга, с последующим процессом

компаундирования для получения товарного бензина требуемого качества.

Кроме того, возможен вариант параллельного включения двух реакторов изомеризации с блоком реакторов каталитического риформинга, с последующим процессом компаундирования для получения товарного бензина требуемого качества.

Физико-химические модели процессов каталитического риформинга и изомеризации на Pt-содержащих катализаторах были ранее разработаны, программно реализованы и включены в компьютерную моделирующую систему расчета комплексных технологий производства высокооктановых бензинов.

В данной работе программно реализована физико-химическая модель процесса селективного гидрокрекинга на Pt-цеолитных катализаторах, расширена компьютерная моделирующая система расчета комплексных технологий производства высокооктановых бензинов включением в нее физико-химической модели процесса селективного гидрокрекинга (рис.3).

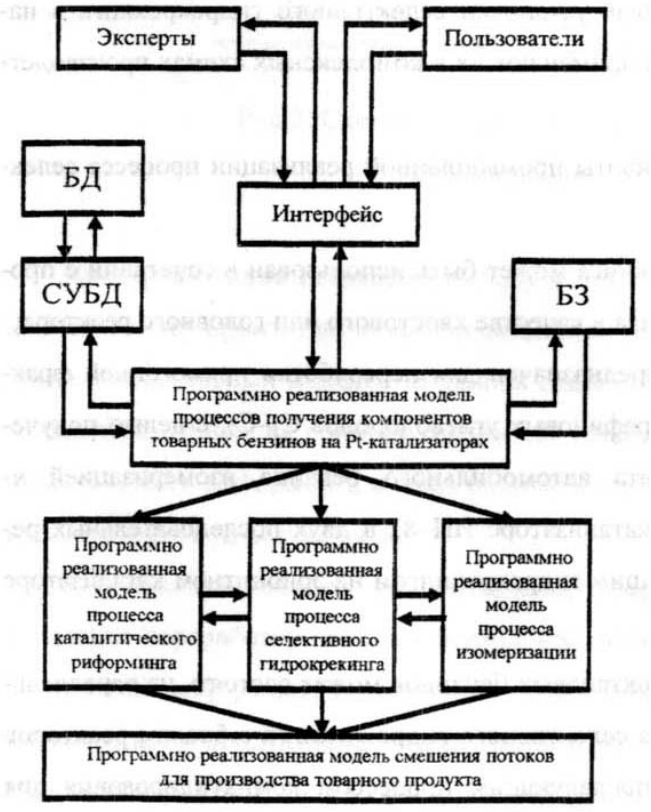

Рис. 3. Структура компьютерной системы для моделирования комплексных технологий производства высокооктановых бензинов

База данных (БД) содержит численные значения физико-химических и теплофизическнх характеристик углеводородов бензиновой фракции нефти (энтальпийные, энтропийные, энергетические для промышленных Pt-катализаторов). БД содержит также данные об углеводородных составах сырья и продуктов, а также показатели технологических режимов с различных промышленных установок.

В Базу знаний (БЗ) включены экспертные знания о процессах переработки углеводородов, на основании которых делается диагностика причин отклонений в работе промышленных установок, и даются рекомендации для их устранения. Кроме того, БЗ содержит информацию об эффективности эксплуатации различных промышленных установок.

В результате работы создана компьютерная система по выбору комплексной технологии производства высокооктановых бензинов которая внедрена на Ачинском, Омском и Ангарском НПЗ и используется технологами. Кроме того, данная разработка широко применяется в процессе переподготовки инженерно-технического персонала и в процессе обучения в ВУЗе.

Выполнен анализ режимов работы реактора селективного гидрокрекинга Р-205, результаты показали неэффективную работу катализатора СГ-ЗП. Необходимо снижение температуры процесса селективного гидрокрекинга до 420-425 °С. В этом случае произойдет увеличение выхода жидких фракций. Однако для захолаживания реактора Р-205 необходимо провести реконструкцию для возможности подачи жидкой фракции C_5-C_6 (табл. 6).

Таблица 6. Анализ эффективности технологий переработки лёгкой бензиновой фракции в Р–205

ДАТА	При Т= 370°С		При Т= 400°С		При Т= 430°С	
	Прирост О.Ч	Изменение октанотонн	Прирост О.Ч	Изменение октанотонн	Прирост О.Ч	Изменение октанотонн
21.02.96	1.34	49.58	2.99	110.63	5.62	207.94
04.04.96	1.28	47.36	2.88	106.56	5.55	205.35
24.07.96	1.19	44.03	2.66	98.42	5.09	188.33
05.09.96	1.27	46.99	2.85	105.45	5.44	201.28
15.01.97	1.15	42.55	2.58	95.46	4.93	182.41

Проведенные нами исследования по варианту «захолаживания» сырья реактора селективного гидрокрекинга для катализатора СГ-ЗП показали значительное увеличение эффективности всего процесса. Разработан также вариант использования в качестве сырья для реактора селективного

гидрокрекинга бокового погона стабилизационной колонны К-202 (табл. 7).

Таблица 7. Эффективность захолаживания пентан-гексановой фракцией Р–205

Дата	15.01.96			07.04.96			04.10.96		
Технические условия	Сырье	После Р-205 баз.	После Р-205 зах.	Сырье	После Р-205 баз.	После Р-205 зах.	Сырье	После Р-205 баз.	После Р-205 зах.
Группы углеводородов									
1.Парафины	24.5	9.8	13.84	24.5	10.5	13.04	23.6	9.7	12.96
2.i-Парафины	29.5	34.2	36.73	30.9	33.9	34.94	29.0	33.5	35.83
3.Нафтены-5	23.1	2.0	1.71	22.2	2.1	1.98	23.7	2.0	1.84
4.Нафтены-6	16.1	0.5	0.46	16.0	0.5	0.46	17.4	0.6	0.50
5.Ароматика	6.7	53.5	47.24	6.4	53.0	49.58	6.2	54.2	48.86
Температура,°С									
Т-202		485			492			491	
Т-203		486			493			492	
Т-204		487			494			494	
Т-205		437			433			434	
Нагрузка,м^3/ч		105			155			130	
Состав захолаживающего сырья,% вес.									
n-C5		41.00			43.00			39.00	
i-C5		30.00			33.00			35.00	
n-C6		6.00			6.00			6.00	
i-C6		23.00			18.00			20.00	
Выход тонн		89.49	86.14		105.8	117.4		78.67	92.62
О.Ч. (м.м)		83.28	82.77		83.03	82.71		83.48	83.15
Октанотонны		7309	7379		9649	9706		7631	7701
Изменение октанотонн		70			57			70	

При переходе на схему захолаживания пентан-гексановой фракцией целесообразно на разработанной компьютерной системе, подключающей математические модели процессов каталитического риформинга и селективного гидрокрекинга, рассчитывать расход пентан-гексановой фракции (табл. 7).

Просчитаны следующие варианты формирования комплексной технологической схемы производства бензинов (при одинаковой нагрузке по сырью) (табл. 6):

1. С отдельно работающим реактором Р-205 при Т=370°С.
2. С отдельно работающим реактором Р-205 при Т=400° С.
3. С отдельно работающим реактором Р-205 при Т= 430°С.

Результаты расчётов показывают, что в первом варианте увеличение октанового числа в среднем составляет 0.5-1.4 пункта и увеличение октанового числа происходит, в основном, за счёт следующих процессов:

- гидрокрекинга нормальных парафинов (*н*-C_4, *н*-C_5, *н*-C_6),
- изомеризации нормальных парафинов.

Проведённые исследования для второго и третьего вариантов комплексной технологии показывают более значительное увеличение октанового числа продукта (на 2-3 пункта и 2-5.5 пункта соответственно), что объясняется дополнительным образованием ароматических углеводородов.

Разработанная система позволила рассмотреть и вариант реконструкции с выделением Р-205 в отдельную установку и включением в ее состав дополнительной печи подогрева. В этом случае можно получать сверх нормы 180 октанотонн в час.

Как показали расчеты процесса изоселектоформинга для установки Киришского НПЗ, катализатор селективного гидрокрекинга СГ-ЗП обладает возможностью работать в различных режимах (гидрокрекинга, изомеризации), в зависимости от углеводородного состава сырья. Так, для сырья обогащенного C_5 достаточно осуществления процесса в режиме изомеризации (температура менее 380 С) для получения катализата требуемого качества. Повышение температуры в реакторе наряду с увеличением октанового числа, дает уменьшение выхода и увеличение расхода водорода. Наоборот, для сырья обогащенного нафтенами режима изомеризации недостаточно. Необходимо повышать температуру в реакторе до 410-430°С для осуществления реакций селективного гидрокрекинга. При этих температурах становится заметным вклад реакций дегидрирования нафтенов (Нафтеновые углеводороды → Ароматические углеводороды), протекающих с образованием водорода.

СГ-ЗП способен вести все реакции, присущие каталитическому риформингу. При испытании катализаторов СГ-ЗП и КР-110 в одинаковых условиях было установлено, что кроме специфичной селективности по отношению к *н*-парафинам для катализатора СГ-ЗП характерны большие скорости протекания реакций изомеризации парафинов и дегидрирования нафтенов.

Выводы.

1. Рассмотрены основные направления развития промышленной технологии производства высокооктановых, экологически чистых товарных бензинов и показано, что разработка комплексных технологических схем является одним из наиболее перспективных направлений повышения эффективности производства товарных бензинов.
2. На основании рассмотрения детального механизма процесса селективного гидрокрекинга на Pt-цеолитных катализаторах показано, что превращения углеводородов протекают по обобщенному формализованному механизму на Pt-содержащих катализаторах.
3. Разработана и программно реализована физико-химическая модель процесса селективного гидрокрекинга на Pt-цеолитных катализаторах.
4. Впервые описаны кинетические закономерности превращения углеводородов на Pt-цеолитных катализаторах и рассчитаны кинетические параметры реакций процесса селективного гидрокрекинга с учетом клеточного эффекта. Рассмотрены все виды диффузионных осложнений и обоснованы границы применения модели реактора идеального вытеснения при расчете реактора селективного гидрокрекинга.
5. Расширена компьютерная моделирующая система комплексной технологии производства высокооктановых бензинов включением в нее разработанной и программно реализованной физико-химической модели процесса селективного гидрокрекинга на Pt-цеолитных катализаторах.
6. Разработана методика обработки данных технологического регламента промышленных установок и хроматографического анализа широкой бензиновой фракции для компьютерного анализа работы промышленных установок производства бензинов.
7. Впервые установлен интервал оптимальных температур для процесса селективного гидрокрекинга при различном углеводородном составе сырья, который составляет 370-420 °С.

8. Выполнена оценка эффективности комплексной технологии "риформинг-селективный гидрокрекинг" и показано, что захолаживание реактора селективного гидрокрекинга целесообразно осуществлять путем замены водородсодержащего газа на пентан-гексановую фракцию, что обеспечивает увеличение производительности установки на 70 октаннотонн катализата в час.
9. Разработанная компьютерная система позволила рассмотреть варианты технологического оформления и реконструкции установок на базе процессов риформинга и селективного гидрокрекинга на примере Ачинского и Ангарского НТО с использованием технико-экономических критериев. При этом увеличение производительности по высокооктановым бензинам составило порядка 130-180 октаннотонн в час.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Кравцов А.В., Сгибнев А.В., Иванчина Э.Д. Метод прогнозирования уровней активности промышленных платиновых катализаторов. // XIII Международная конференция по химическим реакторам. г.Новосибирск, 1996г., С.164-169.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Корниенко А.В., Сгибнев А.В. К вопросу об эффективности нефтехимических производств в условиях рыночных отношений. // Тезисы докладов 10-го отраслевого совещания «Проблемы и перспективы развития Томского нефтехимического комбината», г.Томск , 1996 г., С.21.
3. Сгибнев А. В., Кравцов А. В., Иванчина Э. Д. Практическая значимость интеллектуальных систем для решения проблемы слияния научного потенциала с производством. Молодежь и проблемы геологии. // Тезисы докладов Первого Международного научного симпозиума в рамках Международного научного конгресса студентов, аспирантов и молодых ученых "Молодежь и наука - третье тысячелетие", г.Томск: ТПУ, 1997г., С. 227.
4. Кравцов А.В., Иванчина Э. Д., Сгибнев А. В., Ковыршин С. В. Технико-экономическое прогнозирование производства реформулированных бензинов. // Третья международная конференция по химии нефти. - г.Томск, Изд. «Раско». -

1997г., стр. 182.

5. Иванчина Э.Д., Решетников В.Н., Сгибнев А.В. Способ управления производительностью катализатора для рациональной переработки нефтяного сырья / Сборник тезисов XIV Международной конференции по химическим реакторам. Химреактор-14. - г.Томск, 1998 г., С. 221-222.

6. Применение интеллектуальной системы для стабилизации технологического процесса с изменяющейся активностью катализатора. / Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сгибнев А.В.; Том. политехн. ун-т. - Томск, 1998. - 12 с.: 4 ил. - Библиогр.: - Рус. -Деп. в ВИНИТИ 30.09.98, № 2897 - В98

7. Кравцов А. В., Иванчина Э.Д., Сгибнев А. В., Санников А. Л. Стабилизация технологического процесса с изменяющейся активностью катализатора // Химическая промышленность, 1999 г., № 7, С. 6-8.

8. Кравцов А. В., Иванчина Э.Д., Асадчий О. Г., Сгибнев А. В. Тестирование промышленных катализаторов с применением интеллектуальной системы // Химическая промышленность, 1999 г., № 8, С. 60-65.

9. № 50200000005 Кравцов А. В., Иванчина Э.Д., Сгибнев А. В. Программа «OPTIM». / Томский политехнический университет (ТПУ). - 4 с.; IBM PC; MS/DOS; Программа.

10. № 50200000006 Кравцов А. В., Иванчина Э.Д., Сгибнев А. В. Программа «BASA_TV». / Томский политехнический университет (ТПУ). - 3 с.; IBM PC, MS/DOS, Программа.

11. № 50200000007 Кравцов А. В., Иванчина Э.Д., Сгибнев А. В. Программа «PROGNOZ». / Томский политехнический университет (ТПУ). - 3 с., IBM PC; MS/DOS; Программа.

12. № 50200000008 Кравцов А. В., Иванчина Э.Д., Сгибнев А. В. Программа «KATAL». / Томский политехнический университет (ТПУ). - 3 с.; IBM PC, MS/DOS; Программа.