

На правах рукописи

Корниенко Андрей Васильевич

**РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации 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.

доктор химических наук,
профессор Ерофеев В.И.

Ведущая организация: ТомскНИПИНефть.

Защита диссертации состоится 16 февраля 2000 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 003.68.01 в Институте химии нефти СО РАН по адресу: 634055, Томск, пр. Академический, 3.

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

Автореферат разослан 14 января 2000г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Производство автомобильных бензинов является одной из важнейших составляющих нефтепереработки. Долгое время высокая детонационная стойкость бензинов достигалась, главным образом, за счет большого содержания антидетонаторов: тетраэтилсвинца и тетраметилсвинца. В связи с ужесточением экологических требований на бензин, а также с увеличением автомобильного парка, в мире изменились ограничения, которые накладываются на качество товарного бензина. Возникла необходимость существенного изменения технологии производства бензинов.

Требования, предъявляемые сегодня к высокооктановым моторным топливам, предусматривают переход к выпуску только неэтилированных бензинов, а также ограничение на содержание ароматических (в особенности бензола) и непредельных углеводородов.

В подобных условиях особое значение приобретает совершенствование работы каталитических установок (риформинга, изомеризации) с определением оптимального компонентного состава моторных топлив для достижения требуемого уровня детонационной стойкости при их минимальной себестоимости.

Расширение возможностей моделирования для повышения эффективности производства бензинов обуславливает необходимость создания компьютерных систем, решающих как задачи технологического плана (оценка эффективности замены катализатора, изменения технологических параметров работы установок и т.д.), так и производства конечной продукции - бензина конкретной марки (планирование работы установок, использование возможностей применения присадок и добавок и т.д.).

Целью работы является разработка компьютерной системы моделирования технологии производства товарных бензинов, базирующейся на физико-химическом подходе к построению моделей химико-технологических систем.

Для этого необходимо было решить следующие задачи:

- создать модель процесса изомеризации на платиновых катализаторах;
- разработать методику расчета октановых чисел с учётом межмолекулярных взаимодействий углеводородов в смеси при компаундировании товарных бензинов;
- построить компьютерную систему на основе модели изомеризации и методики расчёта октановых чисел, моделирующую технологическую и производственную часть производства автобензинов;

Научная новизна работы

На основе предложенного механизма превращения углеводородов на платиносодержащих катализаторах, определены, путем решения обратной кинетической задачи параметры для катализаторов низкотемпературной и среднетемпературной изомеризации. Разработана методика расчета октановых чисел по моторному и исследовательскому методу, учитывающая межмолекулярное взаимодействие углеводородов в смеси. Методика апробирована на ряде нефтеперерабатывающих заводах (Ачинском, Омском, Ангарском, Киришском НПЗ). Средняя ошибка предложенной методики составляет менее 0,5 пункта.

Практическая ценность.

Проведен компьютерный анализ планов модернизации производства бензинов на НПЗ. Рассмотрены варианты замены катализаторов риформинга и строительства установок изомеризации. Показано, что строительство установки изомеризации становится эффективным при условии замены отработавших свой ресурс катализаторов риформинга (АП-64, КР-110) на современный полиметаллический катализатор риформинга. Выполнен анализ предлагаемых к реализации вариантов

строительства установки низко- и среднетемпературной изомеризации фирм «ЮОП» и «Зюд-Хеми». Показаны преимущества и недостатки (в условиях и на сырьевых ресурсах Ачинского НПЗ) как варианта фирмы «ЮОП», так и фирмы «ЗЮД-ХЕМИ». Создана компьютерная система смешения бензиновых потоков для оптимальной компоновки товарных бензинов, позволяющая рационально использовать возможности товарно-сырьевой базы нефтеперерабатывающего завода. Предложена методика для определения уровня активности катализатора, позволяющая рационально эксплуатировать установки риформинга для производства высокооктанового бензина в зависимости от динамики спроса и предложения на рынках сбыта. Внедрение методики позволяет планировать работу установки риформинга, увеличивая на 2-3% выход катализата.

На защиту выносятся следующие положения:

- единство схемы реакций взаимных превращений парафиновых, нафтеновых, ароматических углеводородов на платиновых катализаторах в процессах риформинга и изомеризации;
- модель процесса изомеризации на платиновых катализаторах, разработанная с использованием физико-химического подхода;
- методика расчета октановых чисел с учетом межмолекулярных взаимодействий углеводородов в смеси при компаундировании товарных бензинов;
- результаты моделирования и повышения эффективности технологической и производственной стадий промышленного производства товарных бензинов.

Апробация работы. Основные результаты, изложенные в диссертации, обсуждались на научных семинарах кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического

университета, на 9-м и 10-м отраслевых совещаниях «Проблемы и перспективы развития ТНХК» (г. Томск, 1995) - (96 гг.), на международной научной конференции «Химреактор- 13» (г. Новосибирск, 1 996 г.), на 2 Сибирском конгрессе по прикладной и индустриальной математике (ИНПРИМ-96) (г. Новосибирск, 1996 г.), на международной конференции по химии нефти (г. Томск, 1997 г.), на международной научной конференции «Химреактор- 14» (г. Томск, 1998 г.).

Публикации. Основные результаты работы изложены в 12 печатных работах.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и приложения. Работа изложена на 146 машинописных страницах, содержит 15 рисунков, 40 таблиц и список литературы, включающий 84 наименования публикаций отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы диссертационной работы, связанной с развитием производства и улучшением детонационной стойкости автобензинов.

В первой главе содержится анализ современного состояния и основных направлений повышения эффективности производства автобензинов.

Ассортимент и качество вырабатываемых и применяемых бензинов определяется структурой автомобильного парка страны, техническими возможностями нефтепереработки, а также экологическими требованиями, которые в последнее время становятся определяющими. В России наряду с прекращением использования свинца в бензине в соответствии с ГОСТ 51105-97 ужесточаются требования по содержанию серы (не более 0,05%) и бензола (не более 5% об.). В перспективе содержание бензола в бензине не должно превышать 1,0% об., а серы — не более 0,01%.

Улучшение качества автомобильных бензинов требует дополнительных затрат и сокращает ресурсы их производства. Развитие производства бензинов сегодня связано с улучшением его детонационной стойкости, оцениваемой октановым числом при условии удовлетворения ограничениям на содержание присадок и вредных примесей.

Весь комплекс производства бензинов на типичном нефтеперерабатывающем заводе можно представить, как состоящий из двух основных этапов - технологической и производственной стадий (рис. 1). Под технологической стадией понимается работа каталитических установок, разделительных систем, включающих в себя изменение технологических параметров работы, температуры, давления, расхода сырья и т.д. Результатом работы на этой стадии является получение «полуфабрикатных» потоков, которые сами по себе не являются товарными продуктами. Получение же товарных бензинов происходит на производственной стадии, где в зависимости от требуемых качественных показателей осуществляется компаундирование компонентов товарных бензинов.

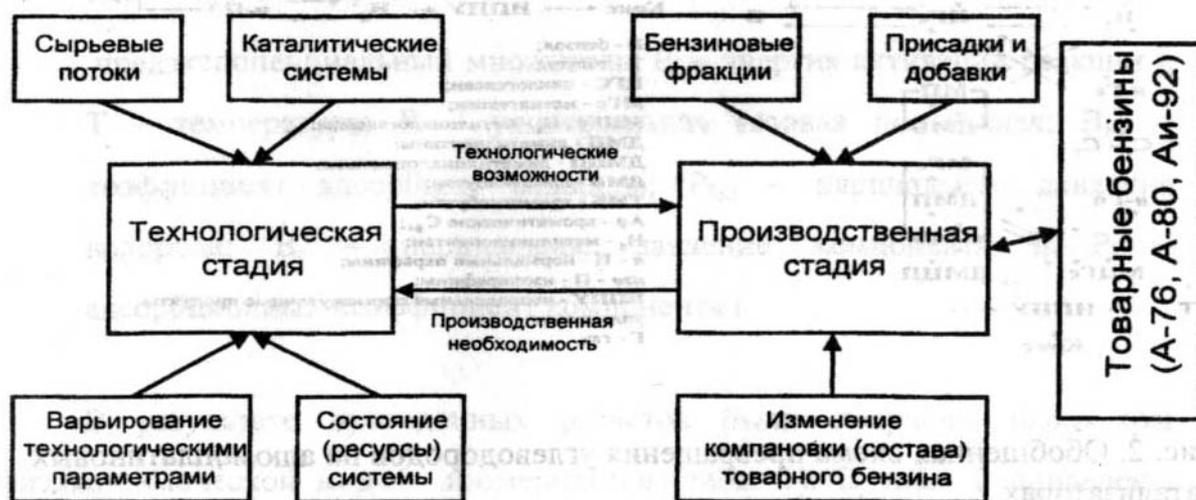
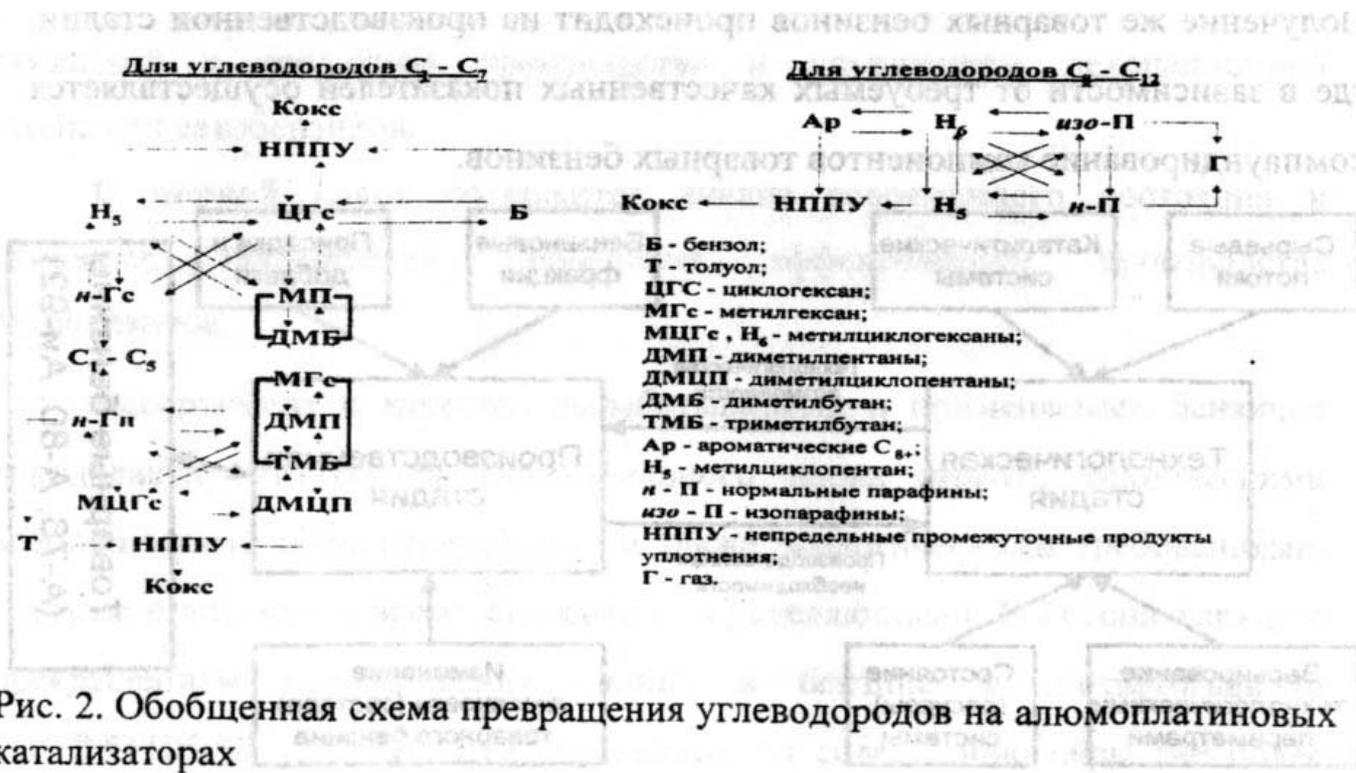


Рис. 1. Взаимосвязь технологической и производственной стадии выпуска товарных бензинов

Исходя из проведенного анализа, выделены основные направления решения вопросов, связанных с требованиями по увеличению выпуска высокооктановых бензинов: замена устаревшего катализатора риформинга, строительство установки по изомеризации пентан-гексановой фракции, совершенствование технологической схемы комплекса производства бензинов, оптимальное использование потенциала технологических потоков при компаундировании.

Вторая глава посвящена построению физико-химических моделей процессов изомеризации пентан-гексановой фракции и компаундирования бензинов.

Выполненный анализ и проведенные исследования превращения углеводородов на платиновых катализаторах позволили подтвердить общность механизма протекания реакций для различных типов катализаторов (рис. 2).



Для реакций первого порядка изменение концентрации компонента i в обратимой реакции j было записано системой уравнений материального баланса:

$$\frac{dC_i(x)}{dt} = \sum_j K_j^{\text{эф}}(x) \times C_i(x) \times C_{H_2}^{l_j} \times v(x, x')$$

где j - номер химической реакции, $C_i(x)$ - распределение концентрации углеводородов по числу атомов в молекуле x , $V(x, x')$ - матрица вероятности разрыва связей в реакциях гидрокрекинга алканов, l_j - порядок реакции по водороду, t - время контакта, K_j - константа скорости реакции j .

Эффективные константы скоростей реакций в уравнениях (1) характеризуются наличием знаменателя, учитывающего эффект торможения и зависящего от состава реакционной смеси, давления в системе и от абсорбционных свойств веществ:

$$K_j^{\text{эф}} = \frac{K_{0j} \cdot e^{\left(\frac{-E_j}{R \cdot T}\right)}}{1 + B_{H_2} \cdot P_{H_2} + \sum_i (B_i \cdot P_i)}, \quad (2)$$

где $K_j^{\text{эф}}$ - эффективная константа скорости реакции; K_{0j} - предэкспоненциальный множитель; E_j — энергия активации реакции j ; T - температура; R - универсальная газовая постоянная; B_{H_2} - коэффициент адсорбции водорода; P_{H_2} - парциальное давление водорода; B_i - парциальное давление компонента i ; P_i - адсорбционный коэффициент компонента i .

В результате проведенных расчетов были получены параметры физико-химической модели изомеризации (табл. 1). В табл. 2 приведены расчеты на разработанной модели.

Таблица 1

Расчётные константы скорости реакций превращения углеводородов в процессе изомеризации при использовании различных катализаторов,

		$\text{с}^{-1} \times 10^{-4}$
Катализатор I-8	Катализатор HYSOPAR	Реакции
190	140	$\text{C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{изо-C}_5\text{H}_{12}$
3,7	3,9	$\text{изо-C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{12}$
3,6	5,4	$\text{C}_5\text{H}_{12} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_4\text{H}_{10}$
4	8,3	$\text{C}_5\text{H}_{12} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8$
0,089	0,29	$\text{изо-C}_5\text{H}_{12} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{изо-C}_4\text{H}_{10}$
0,89	0,17	$\text{изо-C}_5\text{H}_{12} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{н-C}_4\text{H}_{10}$
0,57	0,24	$\text{изо-C}_5\text{H}_{12} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8$
2,9	3,0	$\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_8$
4,6	3,2	$\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_{10}$
28	4,6	$\text{МП} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{изо-C}_4\text{H}_{10}$
4,4	1,0	$\text{МП} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_{10}$
4,4	0,62	$\text{МП} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_8$
29	35	$\text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{МП}$
0,57	0,66	$\text{МП} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14}$
0,57	0,037	$\text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$
5,5	22	$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14}$
2,3	150	$\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_5\text{H}_{12}$
1900	4900	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$
2,3	6,0	$\text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2$
220	360	$\text{МП} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_5\text{H}_{12}$
270	41	$\text{МП} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{изо-C}_5\text{H}_{12}$
220	96	$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2 \rightarrow \text{МП}$
5,5	5,9	$\text{МП} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2$
6,4	26	$2,2\text{-ДМБ} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{изо-C}_4\text{H}_{10}$
1	170	$2,2\text{-ДМБ} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_{10}$
3,6	3,9	$2,3\text{-ДМБ} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_8$
230	200	$\text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow 2,2\text{-ДМБ}$
150	160	$\text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow 2,3\text{-ДМБ}$
5,3	4,9	$2,2\text{-ДМБ} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14}$
3,6	2,9	$2,3\text{-ДМБ} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14}$
41	43	$2,2\text{-ДМБ} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{изо-C}_5\text{H}_{12}$
220	41	$2,3\text{-ДМБ} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{изо-C}_5\text{H}_{12}$
2,3	2,1	$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2 \rightarrow 2,2\text{-ДМБ}$
0,86	0,88	$2,2\text{-ДМБ} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2$
3,6	0,51	$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2 \rightarrow 2,3\text{-ДМБ}$
35	62	$2,3\text{-ДМБ} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2$
37	78	$\text{МП} \rightarrow 2,2\text{-ДМБ}$
2,3	5,1	$\text{МП} \rightarrow 2,3\text{-ДМБ}$
44	4,1	$2,2\text{-ДМБ} \rightarrow \text{МП}$
41	4,9	$2,3\text{-ДМБ} \rightarrow \text{МП}$
19	25	$2,2\text{-ДМБ} \rightarrow 2,3\text{-ДМБ}$

Таблица 2

Расчётный состав сырья и выход продуктов на алюмоплатиновом и цеолитном катализаторах

Состав	Установка SUD - CHEMIE (цеолитный Kt HYSOPAR)		Установка 'Пенекс' фирмы 'UOP' (алюмоплатиновый Kt I-8)			
	Сырье, %, вес.	Выход продуктов %, вес. (экспер.)	Выход продуктов %, вес. (расчет)	Сырье %, вес.	Выход продуктов %, вес. (экспер.)	Выход продуктов %, вес. (расчет)
n-C ₅	24,7	14	12,88	42,6	12,35	12,37
i-C ₅	16,5	27	28,02	35,12	70,44	69,46
C ₆ H ₁₂	10,2	11,5	11,61	5,72	5,19	5,26
2,2- ДМБ	0,1	7	6,88	0,48	3,48	3,46
2,3- ДМБ	0,1	3	2,85	0,77	1,02	1,13
МП	25,8	23	22,06	9,44	5,16	5,19
n-C ₆	13	10	8,92	5,2	1,28	1,29
бензол	0,5	0	0,18	0,97	0	0,22
CH ₄	-	0,1	0,12	-	0,1	0,44
C ₂ H ₆	-	0,2	0,30	-	0,1	0,19
C ₃ H ₈	-	0,2	0,25	-	0,1	0,16
C ₄ H ₁₀	3,7	1	2,23	-	0,2	0,30
i-C ₄ H ₁₀	0,28	3	3,70	-	0,59	0,52

Высокооктановые риформаты и изомеризаты не являются товарными продуктами. Приготовление товарного бензина (рис.1) осуществляется смешением различных углеводородных потоков с добавлением присадок и добавок. Основным критерием, определяющим выпуск продуктов на производственной стадии, является октановое число продукта. Моделирование процесса компаундирования является необходимым этапом повышения эффективности производства.

Трудности расчетов октанового числа при компаундировании связаны с тем, что нефть и ее фракции обнаруживают значительные отклонения от идеальных растворов. Отклонения от аддитивности связаны, в первую очередь, с межмолекулярными взаимодействиями углеводородов и неуглеводородных примесей при компаундировании различных компонентов, которые определяются реакционной способностью углеводородов и компонентов присадок и добавок. Исследования показали, что, чем более отличается структура молекул смешиваемых компонентов, тем больше наблюдаемые отклонения от поведения идеальных растворов.

Выполненный в работе анализ показал отсутствие методик расчёта октановых чисел, базирующихся на физико-химическом подходе, позволяющем проводить расчёты с высокой степенью достоверности получаемых результатов.

Детонационная стойкость определяется реакционной способностью молекул с большей или меньшей скоростью вступать в химическое взаимодействие. Действие добавок и присадок к моторным топливам основано на гетеролитическом взаимодействии свободных радикалов с молекулами наиболее разветвленных углеводородов. За меру изменения энергии межмолекулярного взаимодействия в работе принято отклонение от аддитивности октанового числа смеси, которое определяется углеводородным составом. Показано, что поляризация связей оказывает

существенное влияние на электронную плотность молекул в смеси. Количественной характеристикой поляризации молекул является дипольный момент. Смещение электронной плотности и возникновение π -связей увеличивает дипольные моменты и реакционную способность молекулы.

Таким образом, в работе констатируется увеличение неаддитивной характеристики в ряду бензол < толуол < ксилол, связанной с дипольным моментом ароматических углеводородов, что подтверждено экспериментальными данными (табл. 3, 4, 5). Экспериментально было выявлено, что бензол повышает октановое число смеси, также как толуол и ксилолы при значительно отличающихся октановых числах индивидуальных компонентов.

Таблица 3
Характеризующие показатели ароматических углеводородов

№	Формула	Название	Дипольный момент [42]	ИОЧ	МОЧ
1	C ₆ H ₆	Бензол	0,48	107	102
2	C ₇ H ₈	Толуол	0,63	109	103
3	C ₈ H ₁₀	о-ксилол	0,52	115	111
4	C ₈ H ₁₀	м-ксилол	0,36	115	111
5	C ₈ H ₁₀	п-ксилол	0,06	115	111
6	C ₈ H ₁₀	Этилбензол	0,59	119	114
7	C ₉ H ₁₂	Пропилбензол	0,4	126	124
8	C ₉ H ₁₂	Кумол (изопропилбензол)	0,85	127	125
9	C ₉ H ₁₂	1,2,3 триметилбензол	0,56	129	127
10	C ₉ H ₁₂	1,2,4 триметилбензол	0,3	129	127

ИОЧ – октановое число определенное по исследовательскому методу

МОЧ – октановое число определенное по моторному методу

В результате октановое число представлено в виде суммы двух составляющих: аддитивной и неаддитивной. Аддитивная составляющая есть произведение концентрации компонента смеси на его октановое число.

Неаддитивная составляющая представляет собой произведение дипольного момента молекул на его концентрацию.

Таблица 4

Результаты экспериментального определения октановых чисел
 модельных смесей

№	Бензол, % об.	Толуол, % об.	Ксилолы, % об.	ИОЧ	Δ ОЧ
1	0	0	0	92,5	
2	5	0	0	93,1	0,6
3	7	0	0	93,6	1,1
4	10	0	0	94	1,5
5	15	0	0	95,2	2,7
6	0	5	0	93,3	0,8
7	0	7	0	93,9	1,4
8	0	10	0	94,5	2
9	0	15	0	95,4	2,9
10	0	0	5	93,1	0,6
11	0	0	7	93,4	0,9
12	0	0	10	93,6	1,1
13	0	0	15	95,8	3,3
14	5	5	5	94,6	2,1
15	5	3	7	94,7	2,2
16	5	7	3	94,8	2,3
17	3	5	7	95,1	2,6
18	7	5	3	94,6	2,1

ИОЧ - численное значение увеличения октанового числа модельной смеси в результате добавки соответствующих ароматических углеводородов, ΔОЧ показывает расхождение значения октановых чисел экспериментальных составов по исследовательскому методу за счет неаддитивности.

Таблица 5

Углеводородный состав базовой смеси бензиновой фракции

№	Название	%, масс
1	Этан	0
2	Пропан	0,35
3	и-бутан	1,02
4	н-бутан	1,34
5	и-пентан	2,95
6	н-пентан	12,71
7	2,2-дмб	0,66
8	ц-пентан	0,16
9	2,3-дмб	0,61
10	2-мп	3,13
11	3-мп	2,44
12	н-гексан	3,32
13	Мцп	1,14
14	2,2-дмп	0,18
15	2,4-дмп	0,65
16	Бензол	0,27
17	2,2,3-тмп	0,02
18	3,3-дмп	0,54
19	цгексан	0,05
20	2-мг	3,77
21	2,3-дмп	1,43
22	3-мг	4,68
23	1,3-дмцп(ц)	0,09
24	1,3-дмцп(т)	0,53
25	1,2-дмцп(т)	0,11
26	н-гептан	3,76
27	1,2-дмцп	0,06
28	2,2-дмг	0
29	1,1,3-тмцп	0,01
30	мцг	0,06
31	2,5-дмг	0,08
32	2,4-дмг	0,09
33	эцп	0,09
34	2,2,3-тмп	0
35	1,2,4-тмцп	0,01
36	3,3-дмг	0
37	толуол	45,9
38	1,2,3-тмцп	0
39	2,3,4-тмп	0,01
40	2,3-дмг	0
41	2-м,3-эп	0
42	1,1,2-тмцп	0,11
43	2-мгп	0,27
44	4-мгп	0,13
45	3,4-дмг	0
46	3-мгп	0,45
47	нафт. до с8	0
48	н-октан	0,24
49	1,2-дмцг(т)	0
50	1,3-дмцг(т)	0,01
51	2,3,5-тмг	0,05
52	2,2-дмгп	0,08
53	2,4-дмгп	0,15
54	2,2,3-тмг	0
55	2-М,4-эг	0,04
56	2,6-дмгп	0,13
57	2,5-дмгп	0,38
58	3,3-дмгп	0
59	эцг+эбенз	0,18
60	тмцп	0
61	2,3,4-тмг	0
62	п-ксилол	0,68
63	м-ксилол	0
64	и-с9	1,28
65	о-ксилол	0,15
66	Нафт. до с9	0,04
67	н-нонан	0,55
68	с9+	2,83
69	в т.ч. Ар	2,35
	экспер. ИОЧ	92,5

Вклад неаддитивной составляющей можно выразить следующим образом:

$$B \approx \alpha \sum_i C_i \times D^n, \quad (3)$$

где C_i - концентрация углеводорода i , D^n - дипольный момент, α - поправочный коэффициент.

Представление первого слагаемого разложения в бесконечный ряд с последующим учетом наиболее значимых членов позволило дать численную интерполяцию данному виду взаимодействия:

$$ИОЧ_{смеси} = \sum_i О.Ч._i * x_i - x_i * B; \quad (4)$$

$$\alpha = \alpha_{1i} + \alpha_{2i} * x_i + \alpha_3 * x_i^2, \quad (5)$$

где x_i - концентрации ароматических углеводородов и антидетонаторов, наиболее склонных к межмолекулярным взаимодействиям.

Таким образом, B - это мера неаддитивности системы для углеводородов ароматического ряда.

Кинетические коэффициенты рассчитывались по экспериментальным данным решением обратной задачи, то есть изучением взаимодействия между молекулами, исходя из их влияния на макроскопические характеристики многокомпонентных систем, что позволило получить численную интерпретацию результатов.

Использование октаноповышающих добавок для большинства Российских НПЗ связано, прежде всего, с условиями производства и поставки конкретных присадок. Применение МТБЭ позволяет комплексно решать вопросы, связанные с детонационной стойкостью автомобильных бензинов, снижением токсичности самих бензинов и продуктов их сгорания. В то же время, высокая себестоимость МТБЭ не позволяет отказаться от применения более дешевых присадок - например, ФК-4 (октаноповышающая присадка на основе диметилферроценилкарбинола) и

АДА (октаноповышающая добавка на основе N-метиланилина). Принимая во внимание экспоненциальный характер зависимости октанового числа от содержания антидетонатора, механизм взаимодействия ФК-4 с углеводородами бензиновых фракций был описан дифференциальным уравнением 1-го порядка, характеризующим скорость изменения октанового числа от концентрации вводимой присадки

$$a \frac{dy}{dx} + by + c = 0 \quad , \quad (6)$$

Решение данного дифференциального уравнения является количественным описанием механизма и представляет собой зависимость:

$$y = y_0 + A \cdot (1 - e^{-B \cdot x}) \quad , \quad (7)$$

где y_0 - исходное октановое число бензиновой смеси; x - концентрация

$A = \frac{c}{b}$ и $B = -\frac{b}{a}$ - коэффициенты, найденные по экспериментальным данным.

Третья глава посвящена экспериментальной проверке разработанной физико-химической модели изомеризации и методики расчёта октановых чисел.

Предложенная в работе физико-химическая модель превращения углеводородов бензиновой фракции на алюмоплатиновых катализаторах в процессе изомеризации позволяет рассчитывать параметры состояния технологических потоков и материальные балансы для установки изомеризации.

Проверка модели на адекватность проводилась по экспериментальным данным для трех различных составов исходного сырья пентан-гексановой фракции. Созданная модель показала удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных по концентрациям индивидуальных углеводородов при варьировании входных параметров. Разность между расчетными и экспериментально

полученными значениями концентраций компонентов не превышает 2% по абсолютной величине.

Результаты расчетов позволяют сделать вывод о корректности методики формирования модели, подтверждают правильность обобщенной модели превращения на алюмоплатиновых катализаторах для процесса изомеризации пентан-гексановой фракции и целесообразность использования физико-химического подхода при построении модели.

В свою очередь, с целью оценки разработанной методики определения октановых чисел были проведены расчеты для отдельных углеводородных фракций (прямогонного бензина, стабильного катализата, бокового погона К-202, пентан-гексановой фракции) по данным Ачинского и Омского нефтеперерабатывающих заводов (табл. 6,7). Анализ полученных результатов показал высокую точность предложенной методики, расхождение расчетных и экспериментальных значений для октановых чисел бензиновых фракций не превышало 0,5 пункта по моторному и исследовательскому методу.

Таблица 6

Расчётные октановые числа потоков смешения (Ачинский НПЗ)

Дата	Стабильный катализат				Фракция боковой погон К-202		
	эксп.моч.	расч.моч.	эксп.иоч	расч.иоч	эксп. моч	расч. моч	расч. иоч
25.07.97.	86,0	85,7	–	96,6	78,9	78,9	81,4
13.08.97.	84,3	83,4	93,9	94,4	76,7	76,6	79,0

Таблица 7

Расчётные октановые числа потоков смешения (Омский НПЗ)

Дата	Стабильный катализат			
	эксперим. моч	расчет. моч	эксперим. иоч	расчет. иоч.
22.02.98.	83,0	82,7	90,0	90,0
23.02.98.	82,2	81,8	89,0	89,2

Экспериментальное октановое число - определенное в лабораторных условиях по методике ГОСТа моторное и исследовательское октановое число бензиновой фракции; расчетное октановое число - рассчитанное на основе созданной методики.

В четвертой главе приводятся расчеты по совершенствованию производства бензинов, выполненные с применением компьютерной системы на основе объединения производственной и технологической стадии производства бензинов. В связи с мировой тенденцией увеличения объемов производства экологически чистых бензинов существует несколько направлений совершенствования действующих мощностей производства высокооктановых бензинов: модернизация действующих установок риформинга, использование высокооктановых добавок, строительство установок изомеризации C5-C6.

На примере Ачинского НПЗ были выполнены технико-экономические расчеты по вопросу замены действующего катализатора риформинга (АП-64, КР-110). В качестве альтернативы рассматривались два варианта замены: катализатор фирмы «ЮОП» R-56 и катализатор фирмы «Прокатализ» RG-482, как типичные представители двух методик производства современных платино-рениевых катализаторов риформинга - несбалансированных и сбалансированных по рению контактов (табл.8).

Таблица 8

Основные показатели работы катализаторов риформинга

Показатели	R-56	RG-482
МОЧ	86,0	86,8
Выход продуктов, %	82	84
Выход H ₂ , %	71,0	82,0

Расчеты базировались на возможности производства высокооктанового компонента для каждого из рассматриваемых катализаторов. На основании выполненных расчетов показано, что для замены катализатора риформинга на НПЗ можно рекомендовать оба рассматриваемых типа катализаторов, однако больший экономический эффект от вложения финансовых средств будет при переходе на сбалансированный по рению катализатор RG-482.

Таблица 9

Выпуск бензинов на Ачинском НПЗ

Выпуск бензинов, тыс. тонн/год	Действ. кат-ры (АП-64, КР-110)	R-56	RG-482
Всего бензинов	1030,6	1081,3	1098,1
А-80	832,0	600,8	597,5
АИ-92,95	198,6*	480,5*	500,6*

Примечание: * – без учета применения высокооктановых присадок

Следующим решением по увеличению выпуска высокооктановых бензинов является строительство установки изомеризации, при этом повышение октанового числа нефти позволяет вовлечь в суммарный бензин всю прямогонную нефть. В работе выполнена оценка эффективности строительства установки изомеризации на типовом НПЗ. В качестве различных вариантов рассматривался процесс изомеризации Репех, катализатор 1-8, производитель фирма «UOP» и процесс CKS ISOM, катализатор HYSOPAR, фирма «SUD-CHEMIE AG». Анализ полученных данных показал преимущество в выходе целевого продукта (изо-пентане) для варианта изомеризации по технологии "Пенекс" при переработке пентан-гексановой фракции по сравнению с другими технологиями изомеризации. Увеличение выпуска высокооктановых бензинов в этом случае составило более 15% от общего количества высокооктановых бензинов, тогда как для процесса «Зюд хеми» - 12%.

На основании разработанной методики расчета октановых чисел выполнен анализ вариантов смешения товарного бензина. С помощью компьютерной системы компаундирования рассчитаны и предложены наиболее эффективные рецептуры приготовления бензинов.

Таблица 10
Рассчитанные варианты компаундирования с использованием
присадок и добавок

Наименование	Плотность, Кг/м ³	Подача на Смешение, м ³ /ч	1 вариант	2 вариант	3 вариант
Н-бутан	400	3	9	3	3
Фракция боковой погон	683	29	29	29	30
Фракция С ₅ -С ₆	650	10	10	5	5
Стабильный катализат	782	70	70	70	70
Фракция изо -С ₅	600	4	4,5	4	4
МТБЭ, %			4	4	6
ФК-4, г/т			100	120	150
ИОЧ		90,18	91,71	92,01	93,13
МОЧ		82,56	83,66	83,94	84,15

ВЫВОДЫ

- 1) Обоснована и разработана схема превращения углеводородов на платиносодержащих катализаторах в процессе изомеризации. Определены кинетические параметры для основных типов катализаторов в процессе изомеризации путем решения обратной кинетической задачи.
- 2) Разработана методика расчета октановых чисел по моторному и исследовательскому методам, учитывающая интенсивность межмолекулярного взаимодействия углеводородов в смеси. Методика передана на ряд нефтеперерабатывающих заводов (Ачинский, Омский, Ангарский НТО). Средняя ошибка предложенной методики составляет менее 0,5 пункта октанового числа по моторному и исследовательскому методу.
- 3) Выполнено комплексное моделирование технологической и производственной стадий получения товарных бензинов с использованием разработанной компьютерной системы, что позволило перейти к решению следующих задач:
 - анализу предлагаемых к реализации вариантов строительства установки изомеризации фирм «ЮОП» и «Зюд-Хеми». На примере Ачинского НПЗ показано, что для всех видов сырья технология низкотемпературной изомеризации фирмы «ЮОП» дает больший выход изокомпонентов;

- моделированию смешения бензиновых потоков для оптимальной компоновки товарных бензинов. Использование системы позволило сбалансировать комплексный состав товарных бензинов;

- регулированию количества используемых присадок и добавок в зависимости не только от октанового числа, но и от углеводородного состава и содержания ароматических углеводородов в базовом потоке при компаундировании.

4) Применение компьютерной системы позволяет снизить количество используемых высокооктановых присадок и добавок на 4-5 %, планировать работу установок риформинга с увеличением ресурса работы катализатора и выработки бензина на 2-3%.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Корниенко А.В., Сгибнев А.В. Тестирование промышленных катализаторов с применением интеллектуальной системы.-Томск. 1998. -21 с. - Рукопись деп. в ВИНТИ 30.09.98, № 2899 - В98

2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Асадчий О.Г., Корниенко А.В, Физико-химические закономерности изменения активности Pt-катализаторов при реформировании прямогонных бензинов. // Тезисы докладов «XIV Международной конференции по химическим реакторам ХИМПРЕАКТОР-14». -Новосибирск, 1998.-С. 219-220.

3. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Корниенко А.В. Управление производительностью катализатора для рациональной переработки углеводородного сырья. // Тезисы докладов «Третьей международной конференции по химии нефти». - Томск, - 1997.Т.2.- с. 187-189.

4 Kravtsov A.V., Ivanchina E.D., Kornienko A.V. Computer modeling for analysis of complex reaction kinetics. - React. Kinet.Catal.Lett. - 1997. - Vol.61. - №1.-с. 161-166.

5. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Корниенко А.В., Сгибнев А.В.

Информатика в химии и химической технологии: Учебное пособие. Часть 2. - Томск: Издательство ТПУ, 1997. -100 с.

6. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Корниенко А.В. Экономические критерии оценки комплексных технологий получения высокооктановых бензинов. //Тезисы докладов 9-го отраслевого совещания «Проблемы и перспективы развития Томского нефтехимического комбината». -Томск, 1995. -с.189-190

7. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Корниенко А.В. Повышение эффективности нефтеперерабатывающих производств в условиях равновесия спроса и предложения на рынке. // Статья в межвузовском сборнике «Научно-технические проблемы Западно-Сибирского нефтегазового комплекса».- Тюмень: ТюмГНГУ, 1995.Т.2. -с 92-95.

8. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Корниенко А.В., Воронина Н.А. Разработка компьютерной системы экономического прогнозирования выпуска бензинов различных марок на основе катализаторов риформинта. // Тезисы докладов «Второй Сибирский Конгресс по Прикладной и Индустриальной Математике» (ИНПРИМ-96). - Новосибирск, 1996.-с. 146-147.

9. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Корниенко А.В., Кузьменко Е.А. Информатика в химии и химической технологии: Учебное пособие. - Томск: Издательство ТПУ, 1996.-80 с.

10. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Корниенко А.В. Новые информационные технологии подготовки специалистов для нефтехимических производств. //Тезисы докладов «International Conference Novosibirsk on Chemical Reactors». - Новосибирск , 1996. - с. 129-130.

11. 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». - Томск, 1996.-с. 178-179.

12. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Корниенко А.В. Прогнозирование оптимальных режимов эксплуатации промышленных катализаторов риформинга. // Тезисы докладов III Международной конференции "Научно-технические химические технологии". -Тверь, 1995.-с.221-222.