

На правах рукописи

Иванчина Эмилия Дмитриевна

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ
ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА
ОСНОВЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ МОДЕЛИ**

(05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Томск-2002

Работа выполнена в Томском политехническом университете

Научный консультант:

Кравцов А.В.

Заслуженный деятель науки РФ,
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Косинцев В.И.

доктор технических наук, профессор

Солодов Г.А.

доктор технических наук, профессор

Курина Л.Н.

доктор химических наук, профессор

Ведущая организация:

Российский химико - технологический
университет им. Д.И. Менделеева

Защита состоится _____ _____ 2002г. в ____ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по
адресу : 634034,г.Томск,пр. Ленина ,30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического
университета

Автореферат разослан ____ _____ 2002 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
к.т.н. _____

Петровская Т.С.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Промышленные технологии производства товарных бензинов на Pt – катализаторах – важнейший и широко применяемый в промышленности способ переработки углеводородного сырья - прямогонных бензинов. Принципиальным этапом в развитии технологии этого процесса стало внедрение полиметаллических Pt-Re катализаторов, которое обеспечило производство высокооктановых бензинов и более чем в два раза продлило межрегенерационный цикл работы установок риформинга. В настоящее время как у нас, так и за рубежом продолжается совершенствование технологии производства высокооктановых бензинов как путем подбора активных металлов, так и модификацией носителя - гамма оксида алюминия. Вместе с тем надо отметить, что потенциал этих катализаторов в значительной степени исчерпан и в последние годы четко обозначилось снижение темпа роста их эффективности. Это дает основание предположить, что традиционные методы развития этой технологии исчерпывают свои возможности.

Кроме того, в связи с увеличением в последнее время автомобильного парка и значительным ужесточением экологических требований к работе автотранспорта, как за рубежом, так и в нашей стране существенно возросли требования к качеству товарных бензинов. В этих условиях особое значение приобретает использование комплексных технологий, включающих, наряду с риформингом и изомеризацией, процессы селективного гидрокрекинга.

При этом опытно-промышленные исследования не позволяют решить эту задачу в полном объеме, так как принципиально не могут учесть влияние всех факторов: состава сырья, содержания активных металлов в катализаторе, условий старения и дезактивации Pt- контактов, специфики технологической схемы и т.д. Кроме того, эти экспериментальные методы, как известно, требуют больших материальных и трудовых затрат.

Решение этой крупной многофункциональной научно-прикладной проблемы по повышению эффективности технологии многокомпонентных процессов переработки углеводородного сырья в высокооктановые бензины на Pt- катализаторах становится возможным с использованием нестационарных математических моделей этих процессов, обеспечивающих расчет и прогнозирование их основных показателей.

Известно, что метод математического моделирования, разработанный для реакционных процессов школой Слинько М.Г., интенсивно развивается в последние годы, обеспечивая повышение эффективности и оптимизацию процессов уже в условиях заводской практики.

Дальнейшее совершенствование технологии производства бензинов будет определяться, в значительной степени, промышленным внедрением компьютерных моделей на физико-химической основе, обеспечивающих системный выбор катализатора, оптимальный режим процесса, оценку текущей и оптимальной активности Pt-контакта и прогноз длительности его межрегенерационного пробега. Особо следует отметить, что прогнозирующей способностью такие модели обладают только в том случае, когда они разрабатываются и совершенствуются на базе физико-химических закономерностей и фактических данных об эксплуатации промышленной установки. Ключевые вопросы, которые возникают при этом, во-первых, описание кинетики многокомпонентных реакций и, во-вторых, создание нестационарной кинетической модели процессов переработки углеводородного сырья на Pt-катализаторах с учетом дезактивации и старения активной поверхности.

Решение этих методологических вопросов позволяет практически перейти к созданию интеллектуальных компьютерных систем для совершенствования технологии производства товарных бензинов.

В работе приведены исследования, выполненные в рамках Государственной научно-технической программы «Новые принципы и методы получения химических веществ и материалов», Направление 03, проект 03.02 по темам : «Разработка прогнозирующей системы оптимальной эксплуатации промышленных установок риформинга», «Разработка технологии оптимальной эксплуатации промышленных установок риформинга», Направление 08, проект 08.02 по теме «Разработка интеллектуальных обучающих комплексов, ориентированных на изучение физико-химических и технологических закономерностей промышленно-важных процессов», в рамках ГНТП «Университеты России», Направление «Химия» по темам «Разработка метода компьютерного прогнозирования активности платиновых катализаторов риформинга». Выполненная работа базировалась на результатах многолетних исследований каталитических реакций промышленных процессов, проводимых на кафедре ХТТ ТПУ.

Цель работы – совершенствование промышленной технологии переработки углеводородного сырья на Pt- катализаторах с использованием разработанной нестационарной физико-химической модели путем последовательного решения методологических, научно-прикладных и технологических задач:

- разработкой методологических основ кинетического описания многокомпонентных процессов переработки углеводородного сырья на Pt-содержащих катализаторах;
- созданием кинетических моделей дезактивации катализатора;

- построением программно - реализованных нестационарных кинетических моделей реакционных аппаратов;
- проверкой адекватности полученных моделей реальным процессам с использованием экспериментальных данных с промышленных установок переработки углеводородного сырья;
- решением научно-прикладных и технических задач промышленного производства бензинов с применением разработанных интеллектуальных программно реализованных технологических комплексов.

Единой методической основой проведения исследований явилась стратегия системного анализа. Она применена для анализа, оптимизации и прогнозирования производства.

На защиту выносятся:

1. Методологические основы построения технологически профилированной математической модели для расчета и прогнозирования эффективных режимов эксплуатации Pt-катализаторов переработки углеводородного сырья, основные этапы построения нестационарной математической модели.
2. Агрегированная схема превращения углеводородов широкой бензиновой фракции на поверхности Pt-содержащих катализаторов.
3. Кинетические закономерности и физико-химическая модель процессов переработки углеводородного сырья с учетом дезактивации и старения катализатора, скорости основных и дезактивирующих реакций.
4. Основные этапы построения и функциональное применение математической модели.
5. Способ тестирования промышленных катализаторов.
6. Методика оценки сбалансированности кислотной и металлической активности Pt-содержащих катализатора в промышленных условиях.
7. Методика прогнозирования длительности межрегенерационного цикла и общего срока службы Pt-Re контакта.
8. Методика оптимизации процесса компаундирования товарных бензинов.

Научная новизна

С использованием системного подхода впервые разработана методология и создана математическая модель типового нефтехимического процесса превращения углеводородов на Pt-содержащих катализаторах

При этом:

- Предложен метод описания кинетики многокомпонентных каталитических процессов, основанный на агрегировании углеводородов с близкой реакционной способностью по числу атомов углерода в молекуле и детонационной стойкости. Критерием оценки для изучаемых процессов предложено считать показатель детонационной стойкости углеводородов – октановое число;

- С использованием этого метода впервые получена агрегированная схема превращения углеводородов широкой бензиновой фракции, обеспечившая универсальность и адекватность кинетического описания процессов на Pt-катализаторах при широком изменении условий и состава сырья.

- Разработана нестационарная математическая модель, и получены уравнения изменения активности катализаторов при совместном влиянии явлений коксообразования, отравления, термической дезактивации и газового промотирования хлором с учетом влияния технологических условий и состава перерабатываемого сырья.

- Системно обобщены результаты промышленной эксплуатации на ряде нефтеперерабатывающих заводов страны процессов превращения углеводородов на Pt-содержащих катализаторах с использованием нестационарной физико-химической модели этих процессов, способной в прикладном варианте решать не только задачи анализа технологии, но и прогнозирования эффективных режимов ее эксплуатации.

- С использованием этой модели предложены методы решения крупных научно-прикладных задач по тестированию различных типов Pt-катализаторов риформинга и изомеризации, стабилизации и прогнозирования режимов эксплуатации этих процессов, повышения эффективности технологической и производственной стадий получения высококачественных, экологически чистых товарных бензинов.

- Впервые показано, как соотношение активных металлов в Pt-катализаторах определяет активность и селективность превращения углеводородов широкой бензиновой фракции в зависимости от содержания алканов в сырье. Установлено, что при переработке нафтенового типа сырья и производства ароматических углеводородов неэффективны нестехиометрические по Re катализаторы. Впервые показана неэффективность в промышленной технологии разнотипных загрузок Pt-катализаторов.

- Введено понятие «оптимальная активность Pt-Re катализаторов риформинга», которая определяется соотношением металлов на активной поверхности Pt-контакта, варьирование этого параметра позволило повысить выход бензина на 100-130 октано-тонн в час.

- Предложен способ регулирования активности катализатора при эксплуатации, в основу которого положено представление о бифункциональности Pt-контакта.

- Введено понятие «прогнозной» активности катализатора, которая определяется объемом и качеством переработанного сырья.

- Впервые выполнено математическое моделирование комплексных технологий производства бензинов на основе процессов каталитического риформинга, изомеризации и селективного гидрокрекинга углеводородов

широкой бензиновой фракции и показано, что выбор нефтехимического процесса определяется спецификой технологии конкретного завода и углеводородным составом перерабатываемого сырья.

Практическая ценность

Разработана математическая модель и на ее основе компьютерная интеллектуальная система для расчета, прогнозирования и повышения эффективности промышленных процессов производства бензинов на Pt-катализаторах. Система используется на НПЗ г. Кириши для прогнозирования технологических режимов промышленных установок производства бензинов и ароматических углеводородов, ОАО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод» для экспресс-оценки активности катализаторов риформинга на блоке риформинга установки ЛК-бу, на Ангарском и НКНПЗ. С использованием разработанной интеллектуальной системы выполнено тестирование промышленных катализаторов риформинга и изомеризации при модернизации секции 200 установки ЛК-6У.

На базе разработанной модели созданы компьютерные тренажеры для обучения инженерно-технического персонала нефтеперерабатывающих заводов управлению производством при возникновении аварийных и эксплуатационных ситуаций (создание интегрированных систем, интеллектуальных советчиков технолога). Это позволяет существенно повысить уровень квалификации персонала (приобретения опыта и навыков поведения в аварийных ситуациях, глубокого понимания причинно-следственных связей в объекте, быстрой реакции на неполадки, снижения психологической перегрузки, увеличения уверенности в правильности принятия решения в задачах оптимизации и прогнозирования производства). Основные направления применения математической модели в технологии производства бензинов на Pt-катализаторах :

- прогнозирование производства ;
- тестирование промышленных Pt-катализаторов;
- прогнозирование активности промышленных катализаторов;
- оценка эффективности комплексных технологий производства бензинов ;
- повышение эффективности производственной стадии компаундирования товарных бензинов;
- внедрение тренинг- систем для повышения квалификации инженеров - технологов производства бензинов.

Методики и принципы синтеза учебно - тренирующих комплексов внедрены в учебный процесс Томского политехнического университета и других вузов. Теоретические основы построения нестационарной математической модели использованы при изложении разделов курсов

«Математическое моделирование, расчет и оптимизация основных процессов химических производств», « Основы кибернетики и системного анализа», «Системы автоматизированного проектирования химических производств» и др.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на Всесоюзной конференции «Математические методы в химии ММХ-4, 1984г.; «ММХ-6», Новочеркасск,1989; Всесоюзной конференции «Кибернетика химико-технологических процессов (КХТП-1),Москва,1983, «КХТП-2»,Баку,1987г., «КХТП-3»,Казань,1991г., Всесоюзной конференции «Сложные химико-технологические системы»(СХТС-3),СХТС-4 Всесоюзном совещании по химии и технологии твердого топлива, Москва, 1982г.; Всесоюзной научной конференции «Научные проблемы приготовления катализаторов», Минск, 1989г.; 3-10 отраслевых совещаниях по проблемам и перспективам развития ПО «ТНХК», Томск, 1989-1996гг.; международных научных конференциях «Химреактор -8», Чимкент,1982 г., «Химреактор-12», Ярославль, 1994г., «Химреактор-13», Новосибирск, 1996г., «Химреактор-14», Томск; 2 Сибирском конгрессе по прикладной и индустриальной математике (ИНПРИМ-96), Новосибирск, 1996г.; Международных научно-практических конференциях, ТПУ, Томск, 1994,1995гг.; 2, 3 Международных конференциях по химии нефти, Томск, 1994,1997гг.; Международной конференции «Нефть и газ», Санкт-Петербург, 1999, 2000гг, «Химреактор-15» Хельсинки, 2001 г., Первой Всероссийской научной internet-конференции, Тамбов 2001 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 94 работы.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 295 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков, 58 таблиц, библиография включает 284 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе содержится аналитический обзор современного состояния производства товарных бензинов.

Сформулированы цели и задачи работы, краткое ее содержание, обоснована теоретическая и практическая важность разработки физико-химических основ моделирования. Приведен краткий обзор, отражающий подходы к решению задачи повышения эффективности действующих технологий, изложены современные тенденции, направленные на углубленное изучение физико-химических основ при моделировании нефтехимических процессов. Проведенный анализ литературных данных показывает, что для повышения эффективности процессов получения бензинов необходим многоэтапный анализ, включающий:

- построение агрегированных физико-химических моделей каталитических процессов переработки углеводородного сырья;
- оценку кинетических и термодинамических параметров модели;
- разработку кинетической модели дезактивации и старения катализаторов для анализа динамических режимов нестационарных процессов переработки углеводородного сырья;
- решение на физико-химической основе технологических задач с использованием разработанной математической модели на физико-химической основе.

Показано, что разработка физико-химических моделей представляет собой последовательную совокупность этапов формирования адекватной схемы механизма процесса с последующим его кинетическим описанием, на базе которого формируется нестационарная обобщенная модель контактных аппаратов и всей химико-технологической системы в целом, позволяющая не только оперативно оценить оптимальные режимы процессов для данного сырья, но и прогнозировать активность катализатора в течение межрегенерационного периода и общего срока службы, решать задачу комплексной переработки нефтяного сырья на НПЗ и модернизации действующих промышленных установок (Рис. 1.1).

Второй этап построения математической модели заключается в разработке кинетической составляющей для гетерогенного процесса и оценке кинетических параметров углеводородов на различных катализаторах в зависимости от их адсорбционных свойств. На данном этапе необходимо совместное рассмотрение основного механизма и реакций дезактивации катализатора, что позволяет рассматривать работу промышленных агрегатов в динамике.

Третий этап - составление моделей контактного аппарата, проведение расчетов конкретных промышленных установок, оценка адекватности математических моделей реальным процессам с учетом временного фактора.

Четвертый этап - расчеты комплексных технологий переработки углеводородного сырья и повышение технико-экономических показателей ХТС.

Пятый этап моделирования сложных технологических процессов - прогнозирование эффективных режимов функционирования предприятий в течение длительного периода времени с учетом изменяющегося исходного состава сырья и активности катализатора.

Таким образом, при прогнозировании производственного процесса, как системы совокупных явлений, вся информация, полученная на лабораторных и промышленных установках, постепенно накапливается, обогащается и реализуется в виде обобщенной математической модели ХТС данного промышленного процесса (Рис. 1.1.).



Рис. 1.1 Основные этапы моделирования нефтехимических процессов на Pt-катализаторах

Вторая глава посвящена разработке методологических основ моделирования нефтехимических процессов на Pt-содержащих катализаторах, анализу механизма и кинетическому описанию многокомпонентных реакций углеводородов на поверхности Pt-контактов.

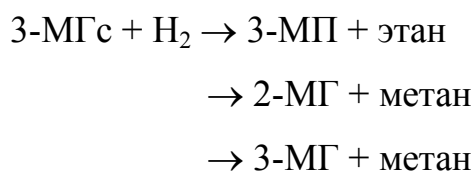
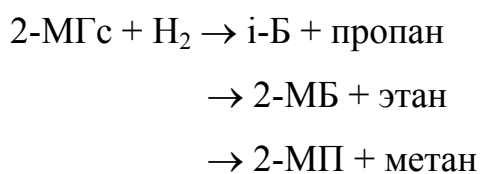
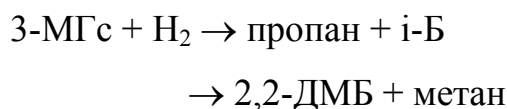
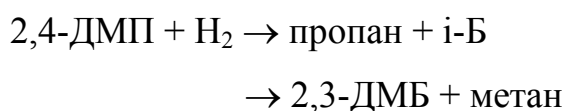
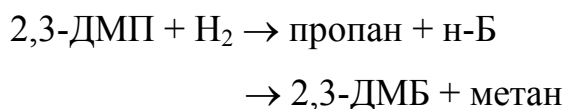
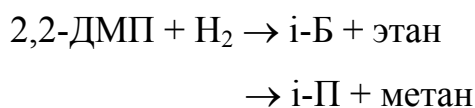
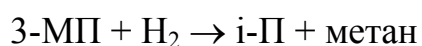
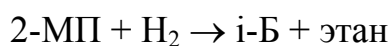
Метод математического моделирования значительно усложняется в случае реакторных процессов переработки широких фракций углеводородного сырья. С одной стороны, учет в модели детального механизма позволяет решать задачи расчета конкретных аппаратов, прогнозирования работы установки на длительный период. С другой стороны - приводит к сложности математического описания, затрудняет практическое использование вследствие неточности определения параметров модели. Эти трудности могут быть решены сокращением размерности математического описания, но без потери чувствительности к составу сырья. Показано на примере моделирования процесса каталитического риформинга бензинов, как развивались формализованные (нехимические) и химические подходы к укрупнению математического описания. При этом происходит замена (лампинг-анализ) индивидуальных веществ на псевдокомпоненты и составляется агрегированная схема реакций.

Очевидно, что любое сокращение механизма превращения углеводородов при моделировании должно производиться с учетом реакционной способности веществ (компонентов смеси). Реакционная способность, в конечном итоге, зависит от энтропийных и энтальпийных характеристик, которые определяются характером связей в молекулах и их энергиями. Реакционная способность компонентов существенно зависит от химического состава и свойств применяемых катализаторов. Так, если при использовании так называемого непрерывного подхода при моделировании процесса каталитического риформинга бензинов предэкспоненциальные множители и энергии активации рассматривались как монотонные функции от длины углеводородной цепи, то на платиноцеолитных катализаторах наблюдается клеточный эффект зависимостей кинетических параметров и коэффициентов диффузии от числа атомов углерода в молекуле углеводорода.

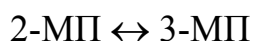
В работе обоснована агрегированная схема реакций углеводородов на Pt- катализаторах. Показано, что для прямогонных бензинов и продуктов их каталитической переработки, содержащих большое количество углеводородов различных гомологических групп, при построении математической модели таких процессов наиболее работоспособным является принцип объединения в группы на основе близости их реакционной способности, выражаемой в этом случае величиной детонационной стойкости. Так в "группу" изо-С₇ объединены диметилпентаны, триметилбутаны, метилгексаны, которые содержатся в сырье и продуктах в значительных количествах. Группа С₈ содержит

диметилгексаны и метилгептаны и т.д. Однако концентрации каждого из перечисленных веществ при построении модели учитываются индивидуально. В работе установлено, что агрегирование на указанном принципе наиболее полно учитывает различие в значениях детонационной стойкости автомобильных бензинов, то есть октанового числа, которое отражает реакционную способность молекул смеси. Изопарафиновые углеводороды обладают значительно большей детонационной стойкостью, чем их гомологи. При одной и той же химической структуре детонационная стойкость уменьшается с увеличением числа углеродных атомов. Детонационная стойкость повышается с увеличением разветвленности молекул, а также возрастает неаддитивность смешения, вызванная межмолекулярными взаимодействиями. Для ключевых изопарафиновых компонентов бензиновой фракции (C₆ - C₇) предложена детализированная схема реакций, которая выглядит следующим образом :

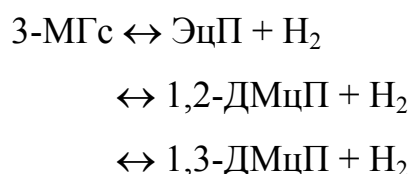
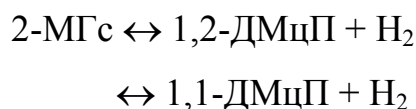
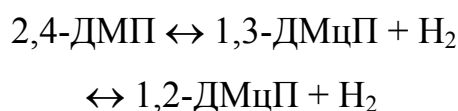
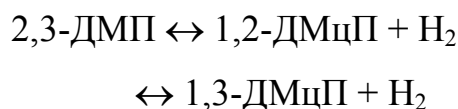
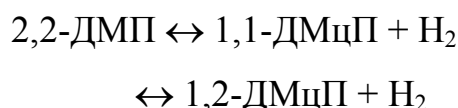
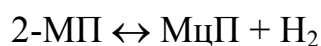
Гидрокрекинг:



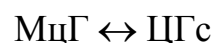
Изомеризация:

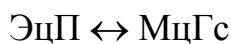
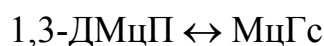
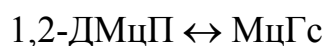
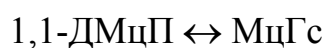
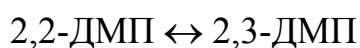


Циклизация:



Изомеризация нафтенов:





Дегидрирование шестичленных нафтенов:



МП – метилпентаны

МЦП – метилциклопентаны

ДМП – диметилпентаны

ДМЦП – диметилциклопентаны

МБ – метил бутаны

МГС – метилгексаны

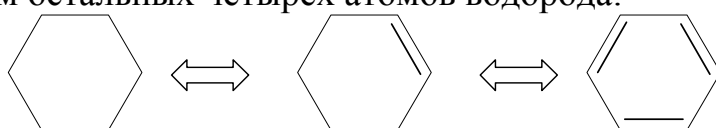
ЭЦП – этилциклопентаны

МЦГ- метилциклогексан

Описание механизма сложных многокомпонентных реакций и формирование механизма процессов на Pt-катализаторах - начальный этап компьютерного прогнозирования и построения физико-химической модели. При этом основу составляет термодинамика процесса. Результатом термодинамического анализа является список реакций, которые вероятно протекают в заданных условиях. Для количественного описания скоростей протекания реакций механизм необходимо формализовать – выбрать список основных компонентов и реакций.

С физико-химической точки зрения объединению должны подлежать вещества и реакции с подобными, с точки зрения кинетики, свойствами. С математической точки зрения формализованный механизм должен включать реакции, для которых возможна количественная оценка кинетических и термодинамических параметров.

Так, реакции дегидрирования циклогексана и его гомологов, приводящие к образованию ароматических углеводородов, протекают на металлическом компоненте катализатора риформинга. При этом механизм реакции дегидрирования циклогексана включает лимитирующую стадию последовательного отщепления двух атомов водорода с образованием адсорбированного циклогексена. Далее происходит отщепление одного за другим остальных четырёх атомов водорода:



Количественно оценить энтропийные и энтальпийные характеристики стадии образования циклогексена затруднительно, так как

невозможно измерить концентрацию промежуточного продукта в силу его высокой реакционной способности в образовании бензола, причем скорость этой реакции на порядок превышает скорость первой стадии. В конечном итоге, брутто-реакцию в формализованном механизме можно записать как реакцию дегидрирования циклогексана и его гомологов в ароматические.

Механизм образования кокса на металлических центрах бифункциональных катализаторов представлен схемой последовательных реакций: углеводороды → смолы → асфальтены → кокс, где смолы и асфальтены - промежуточные продукты уплотнения (НППУ). Исходными углеводородами для образования НППУ служат ароматические и пятичленные нафтеновые (Рис.2.1). Все остальные стадии риформинга также подвергаются формализации. Реакции изомеризации, дегидроциклизации и гидрокрекинга протекают по бифункциональному механизму через образование олефиновых углеводородов как промежуточных продуктов, которые в агрегированной схеме превращения не рассматриваются.

Таким образом, нами впервые предложен двухуровневый подход к агрегированию схемы превращения сложных углеводородных смесей, характеризующихся непостоянством состава сырья. Более углубленный уровень для изопарафиновых углеводородов C_6-C_7 обоснован различием их детонационной стойкости. Агрегированная схема реакций (Рис.2.1) принята за основу при построения математической модели превращения углеводородов на Pt-содержащих катализаторах и показано, что эта схема инвариантна составу сырья и правильно отражает последствия его изменения состава.

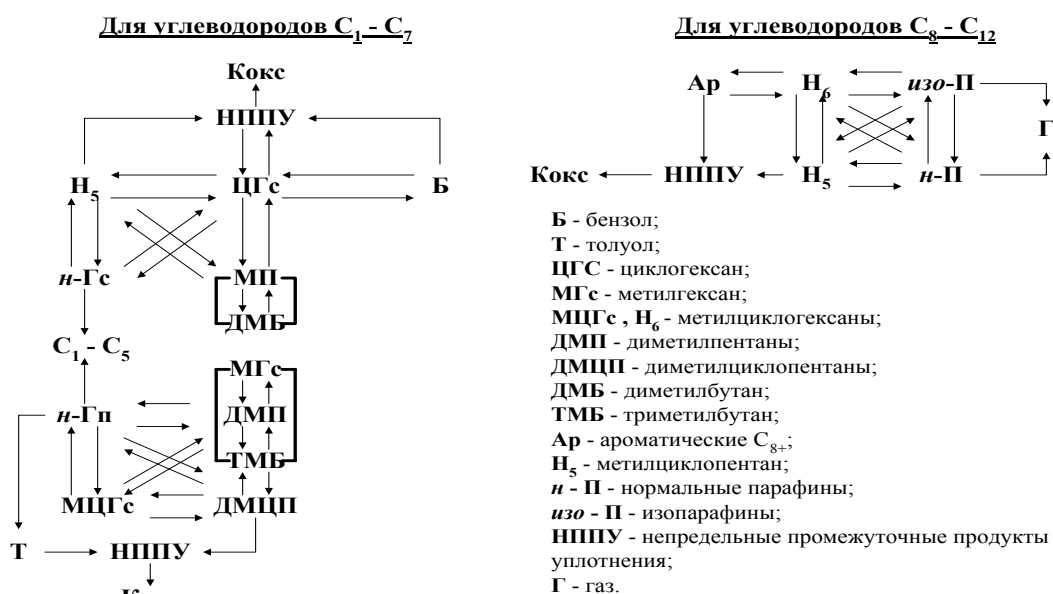


Рис.2.1 Агрегированная схема превращения углеводородов на Pt-содержащих катализаторах

В третьей главе изложены методологические аспекты построения математических моделей контактных аппаратов со стационарным и движущимся слоем катализатора. Приведены значения констант скоростей реакций. Гидродинамический режим аппарата в значительной степени определяется наличием внутридиффузионных осложнений. В связи с этим необходимо оценивать модуль Тиле с обоснованием использования модели идеального вытеснения. Анализ процессов тепло- и массопереноса в единичном зерне катализатора позволяет оценить активность катализатора и избирательность процесса. Основываясь на законе Фика, анализ процессов переноса в реальном зерне можно провести с использованием коэффициента эффективной диффузии $D_{эф}$ реакции. Транспорт реагентов внутрь пор катализатора, а продуктов из пор может осуществляться потоками вследствие разности давлений (конвекционный) и концентраций (диффузионный). Роль конвекционного потока обычно незначительна. Для процессов, удовлетворяющих закону Фика характерна кнудсеновская диффузия (связанная с соударениями молекул стенки узких пор).

В случае узких пор и кнудсеновской диффузии хорошее соответствие рассчитываемых и экспериментальных значений $D_{эф}$ получается при использовании следующей формулы:

$$D_{эф} = \frac{D_k \theta}{\delta} = \frac{8\theta^2}{3\delta \cdot S_{уд} \cdot \rho} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}} = \frac{\theta}{\delta} \cdot \frac{2}{3} \rho r \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}}, \quad (3.1)$$

где θ — доля свободного объема в пористой грануле; $S_{уд}$ — удельная поверхность катализатора; ρ — плотность гранулы; M — молекулярная масса диффундирующей молекулы; δ — коэффициент извилистости, который обычно близок к двум.

Таблица 3.1

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 ³	$0,32 \cdot 10^{-9}$	$0,25 \cdot 10^{-9}$	$0,32 \cdot 10^{-9}$	$0,32 \cdot 10^{-9}$
Температура процесса T , К	643	688	742	742
Радиус гранулы R , м	$0,15 \cdot 10^{-6}$	$0,15 \cdot 10^{-6}$	$0,14 \cdot 10^{-6}$	$0,14 \cdot 10^{-6}$
Насыпная плотность ρ кг/м ³	640	630	630	640
Удельная поверхность, м ² /г	200	240	195	210

Модуль Тиле для реакций первого порядка определяется по формуле (3.2):

$$\Phi_i = R \sqrt{\frac{k_0 C^{n-1} e^{-\frac{E}{RT}}}{D_{эф}}} \quad (3.2)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель; R — размер зерна катализатора; E — энергия активации, кДж/моль; n — порядок реакции.

Для численного анализа констант скоростей реакций $K(x)$ введено представление:

$$K_i(x) = K_{i0} \cdot v(x, x') \quad (3.3)$$

где $K_{i0}(x)$ - распределение по числу атомов углерода в молекуле констант скорости реакций i -той группы углеводородов (парафинов нормального и изостроения, нафтенов, ароматических); $v(x, x')$ — распределение вероятностей (дробная конверсия), характеризующая возможность образования компонентов с длиной цепи x' из компонентов с длиной цепи x .

Задача оценки параметров состоит в определении $K(x)$, $K_0(x)$, $E(x)$ и $v(x, x')$ так, чтобы получить их наилучшую оценку в смысле минимума функционала:

$$\Phi(K(x), v(x, x')) = (f(x, t) - z_1(x, t))^2 \quad (3.4)$$

где $z_1(x, t)$ - функция распределения состава продукта, наблюдаемая в 1 эксперименте; $f(x, t)$ - распределение концентраций углеводородов в момент времени t , рассчитанное по уравнениям модели. Распределения $v(x, x')$ рассчитаны по значениям энергий разрыва связей.

Уравнение теплового баланса в стационарном режиме:

$$G \cdot \frac{dT}{dV} = -\frac{1}{C_p} \cdot \sum Q_j \quad (3.5)$$

где j - номер реакции согласно списку реакций, включенных в схему превращения.

Математическая модель реактора идеального вытеснения в общем виде представляется следующим образом :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + U \cdot \frac{\partial C_i}{\partial L} = W_i \quad (3.6)$$

$$t=0 \quad C_i=0; \quad L=0 \quad C_i=C_{i_{вхд}}$$

U - линейная скорость потока, м/с; L - длина реактора, м; t - время; C_i - концентрация i -ого компонента; W_i - суммарная скорость образования и расходования i -ого компонента.

Аналогично можно записать :

$$G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial Z} + G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial V} = W_i \quad (3.7)$$

$$Z=0 \quad C_i=0; \quad V=0 \quad C_i=C_{i_{вхд}}$$

G - расход газовой смеси, м³/час; Z - объем переработанного сырья с момента последней регенерации, т; V - объем катализатора в реакторе, м³.

Уравнение теплового баланса реактора с неподвижным слоем катализатора:

$$G \cdot \frac{\partial T}{\partial Z} + G \cdot \frac{\partial T}{\partial V} = -\frac{1}{Cp^{cm}} \cdot \sum_{j=1}^m Q_j \quad (3.8)$$

$$Z=0 \quad V=0 \quad T = T_{вх}. \quad (3.9)$$

T - температура в реакторе; Cp^{cm} - удельная теплоемкость газовой смеси, ккал/м³·К; Q_j - тепловой эффект j -ой реакции согласно выбранному формализованному механизму, ккал/моль. Эффективные значения констант скоростей реакций рассчитываются по формуле (3.10). Они отличаются от истинных наличием знаменателя, описывающим процесс торможения.

$$K_j^{эф} = \frac{K_{0j} \cdot e^{-\frac{E_j}{R \cdot T}}}{1 + B_{H_2} \cdot P_{H_2} + B_i \cdot P_i} \quad (3.10)$$

где E_j - энергия активации, оцененная по формулам Баландина и Сабо; P_{H_2} , P_i , B_{H_2} , B_i - парциальные давления и адсорбционные коэффициенты водорода и i -ого компонента в смеси соответственно.

$$B_i = B_{i0} \cdot e^{\frac{Q_i}{R \cdot T}} \quad (3.11)$$

Q_i - теплота адсорбции i -ого компонента.

Для описания процесса с движущимся слоем катализатора необходимо рассмотреть двухфазный поток. Пассивной фазой является газовый поток, а активной - газ, находящийся в порах твердых частиц катализатора. Гидродинамический режим обеих фаз близок к идеальному вытеснению. Перенос вещества движущимися твердыми частицами катализатора не играет роли, если частицы катализатора обладают малой удельной поверхностью, плохо сорбирующей реагент. В кинетической области протекания реакций, когда температуры потока и частицы равны, суммарное уравнение теплового баланса принимает вид:

$$G \cdot \frac{\partial T}{\partial Z} + (G \cdot Cp^{cm} + G^{kt} \cdot Cp^{kt}) \cdot \frac{\partial T}{\partial V} = -\sum_{j=1}^m Q_j \quad (3.12)$$

$$Z=0 \quad V=0 \quad T = T_{вх}.$$

Разработанная модель состоит из системы уравнений материального и теплового балансов, при этом суммарные скорости реакций в уравнениях для каждого компонента составляются по приведенной в главе 2 схеме превращений. Однако при моделировании промышленных процессов необходима количественная оценка скорости дезактивации катализатора, которая определяется суммарным объемом переработанного сырья z .

Глава 4 посвящена результатам кинетического анализа дезактивации и старения катализатора, которые позволили провести физико-химическое моделирование нестационарного процесса риформинга бензинов в течении срока службы катализатора.

Нестационарный характер протекания промышленного процесса выражается изменением активности катализатора в течение межрегенерационного периода и общего срока службы. Отлагающиеся на каталитической поверхности соединения блокируют активные центры, снижая их доступность для реакций, но не изменяют характер активности этих центров. Активность катализатора определяется отношением наблюдаемой скорости реакции к ее скорости на катализаторе с первоначальной активностью.

Очевидно, что проведение прогнозирующих расчетов для действующих производств возможно только при использовании моделей, построенных с учетом закономерностей изменения активности в зависимости от химического состава сырья и условий ведения процесса.

Изменения дисперсности платины можно описать уравнением :

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -K(T) \cdot D^n \quad (4.1)$$

где $K(T)$ - константа скорости процесса спекания; t – время (в часах) работы катализатора; T – температура, D – относительная дисперсность катализатора.

$$K(T) = K_0 \cdot e^{-\frac{Ed}{R \cdot T}} \quad (4.2)$$

K_0 - энтропийный фактор процесса спекания ; Ed - энергия активации спекания кристаллитов Pt.

Для структурно-чувствительных реакций дегидроциклизации, изомеризации, гидрокрекинга необходимо учесть снижение скорости реакций, связанное со старением катализатора:

$$\begin{aligned} K_{j1} &= K_{j10} m_1 e^{-a_1 D} \\ K_{j2} &= K_{j20} m_2 e^{a_2 D} \\ K_{j3} &= K_{j30} m_3 \operatorname{ch}(a_3 D). \end{aligned} \quad (4.3)$$

K_{j1} , K_{j2} , K_{j3} - константы скоростей реакций дегидроциклизации, изомеризации и гидрокрекинга с учетом старения катализатора соответственно; K_{j10} , K_{j20} , K_{j30} - константы скоростей вышеуказанных реакций на недезактивированном катализаторе; m_1 , m_2 , m_3 , a_1 , a_2 , a_3 - кинетические параметры, оцененные по экспериментальным данным. В табл. 4.1. приведены результаты расчета установки ЛГ-35-8-300Б для различных периодов работы (под периодом понимается межрегенерационный цикл).

Относительный подъем температуры ΔT объясняется описанными выше явлениями изменения старения катализатора. Разность ΔT возрастает

от периода к периоду тем сильнее, чем больше концентрация кокса на катализаторе.

С использованием математической модели старения катализатора прогнозируется активность катализатора в течение срока службы. Однако параметры старения необходимо связать не только со сроком службы катализатора, но и со способами его регенерации.

Показано, что поверхность катализатора может уменьшиться на 10-15% после 2-3 окислительных регенераций в результате протекания процесса термической дезактивации.

Отложение тяжелых продуктов риформирования, блокирующих активные центры, является другой существенной причиной падения активности катализатора. Кислотные и металлические центры различаются как механизмом накопления кокса, так и его влиянием на скорость целевых реакций, что является причиной изменения селективности процесса. Количество отлагающегося на катализаторе кокса рассчитывается при решении системы уравнений, включающей уравнения скорости образования продуктов уплотнения согласно выбранному формализованному механизму. Изменение констант скоростей протекающих реакций вследствие закоксовывания кислотных и металлических центров при построении модели учитывается через функцию дезактивации :

$$K_{jM}' = K_{jM} F_M \quad (4.4)$$

$$K_{jK}' = K_{jK} F_K$$

K_{jM} , K_{jK} - константы скоростей стадий, протекающих на металлических и кислотных центрах незакоксованного катализатора соответственно; F_M , F_K - функции дезактивации металлических и кислотных центров:

$$F_M = A_M \cdot e^{-b_m C_k} \quad (4.5)$$

$$F_K = A_K \cdot e^{-b_k C_k}$$

Падение активности катализатора в ходе эксплуатации происходит также вследствие отравления его примесями, содержащимися в сырье. При формировании модели отравление металлических активных центров сернистыми соединениями, содержащимися в сырье, можно учитывать посредством пересчета констант скоростей стадий гидрирования - дегидрирования :

$$K_j'' = K_j \cdot \left(\frac{1}{1 + \Phi_j \cdot \frac{CsKt}{CsKt^\infty}} - \frac{\frac{CsKt}{CsKt^\infty}}{1 + \Phi_j} \right) \quad (4.6)$$

Таблица 4.1

Изменение активности катализаторов риформинга в процессе старения (расчет на модели)

Компоненты	Сырье	Катализат, мас. %								
		Твх = 485 Р = 0 Дн = 0	Твх = 485 Р = 0 Дн = 100	Твх = 489 Р = 0 Дн = 100	Твх = 485 Р = 0 Дн = 200	Твх = 491 Р = 0 Дн = 200	Твх = 485 Р = 3 Дн = 100	Твх = 491 Р = 3 Дн = 100	Твх = 485 Р = 3 Дн = 200	Твх = 497 Р = 3 Дн = 200
<i>изо</i> -C ₄	0,1	0,1	0,13	0,1	0,13	0,12	0,13	0,12	0,15	0,12
<i>изо</i> -C ₅	1,02	1,6	1,68	1,58	1,75	1,6	0,13	0,12	0,15	0,12
<i>изо</i> -C ₆	19,59	12,01	12,61	11,86	13,09	11,97	12,86	11,73	14,24	12,08
<i>изо</i> -C ₇	9,85	3,8	3,99	3,76	4,15	3,79	4,07	3,71	4,51	3,82
<i>изо</i> -C ₈	0,49	0,17	0,18	0,17	0,19	0,17	0,19	0,17	0,21	0,17
<i>n</i> -C ₄	0,06	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
<i>n</i> -C ₅	0,39	2,0	2,03	1,99	2,06	2,00	2,05	1,98	2,11	2,0
<i>n</i> -C ₆	14,59	23,54	23,94	23,44	24,22	23,52	24,08	23,34	24,83	23,58
<i>n</i> -C ₇	12,05	11,79	11,98	11,73	12,13	11,77	12,06	11,69	12,43	11,81
<i>n</i> -C ₈	2,1	0,77	0,78	0,76	0,79	0,77	0,79	0,76	0,81	0,77
ЦП	0,78	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,59	0,58
МЦП	11,61	2,36	2,37	2,36	2,37	2,36	2,37	2,36	2,41	2,37
ДМЦП	9,8	0,87	0,87	0,87	0,87	0,87	0,87	0,87	0,89	0,87
ЦГ	6,27	0,32	0,29	0,33	0,27	0,32	0,28	0,33	0,23	0,31
МЦГ	5,99	0,37	0,34	0,38	0,31	0,37	0,32	0,39	0,27	0,37
C ₈ H	2,48	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Бензол	0,94	15,82	15,24	15,97	14,78	15,86	15,0	16,11	13,73	15,76
Толуол	1,51	20,43	19,68	20,63	19,09	20,48	19,38	20,8	17,73	20,35
Ксилолы	0,11	3,89	3,27	3,43	3,17	3,40	3,22	3,46	2,94	3,38

Примечание : Дн – дни работы установки после последней регенерации; Р – число регенераций.

K_j – константа скорости j -той реакции на катализаторе, не отравленном серой; Φ_j – модуль Тиле; C_{sKt} – концентрация серы на катализаторе ; C_{sKt}^∞ – максимально возможная концентрация серы на катализаторе.

Процесс отравления серой является обратимым, отложение ее происходит одновременно с удалением в виде сероводорода. Количество серы, хемосорбированной на катализаторе в зависимости от содержания сернистых соединений в риформируемом потоке, определяется законами равновесия и может быть выражено через равновесную константу адсорбции :

$$\frac{dC_{sKt}}{dt} = k_{adc} \cdot C_s \left(1 - \frac{C_{sKt}}{C_{sKt}^\infty} \right) \quad (4.7)$$

где C_s - концентрация серосодержащих соединений в сырье риформинга (табл. 4.2.).

Таблица 4.2

Влияние содержания серы в сырье на риформинг фракции 62-105 °С		
Содержание серы, мг/кг	0,1	1
Содержание ароматических углеводородов в продукте, % мас.	43,1	39,8
Перепады температур по реакторам, °С	56	51
	29	31
	10	12

Различием адсорбционных свойств платины и рения объясняется обратимая адсорбция серы на платине и практически необратимая в условиях риформинга на рении, что обуславливает различие условий осернения сбалансированных и несбалансированных Pt/Re-катализаторов (рис. 4.1).

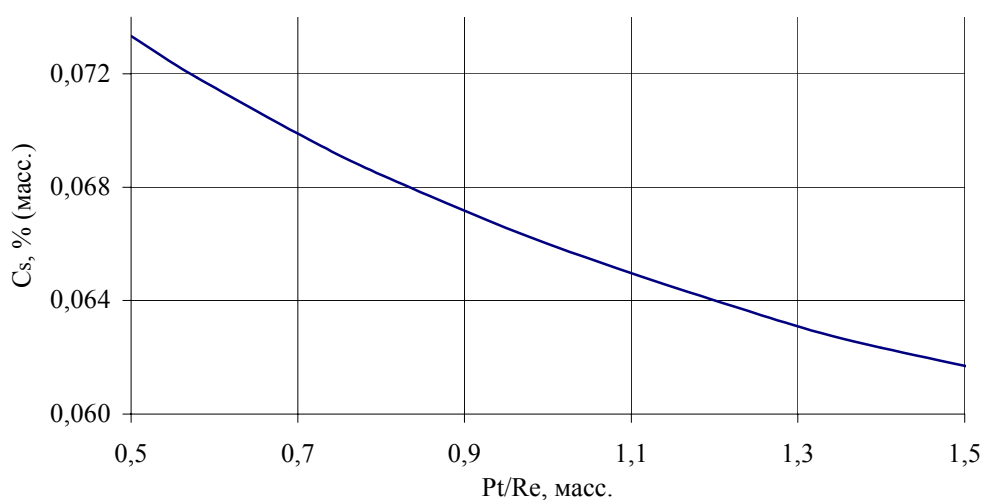


Рис.4.1. Влияние массового отношения Pt/Re на содержание C_s серы на катализаторе риформинга.

Одновременно нами с помощью математической модели исследовано влияние осернения катализатора в пусковой период на его активность в реакциях дегидрирования циклогексана и гидрогенолиза метилциклопентана (рис. 4.2).

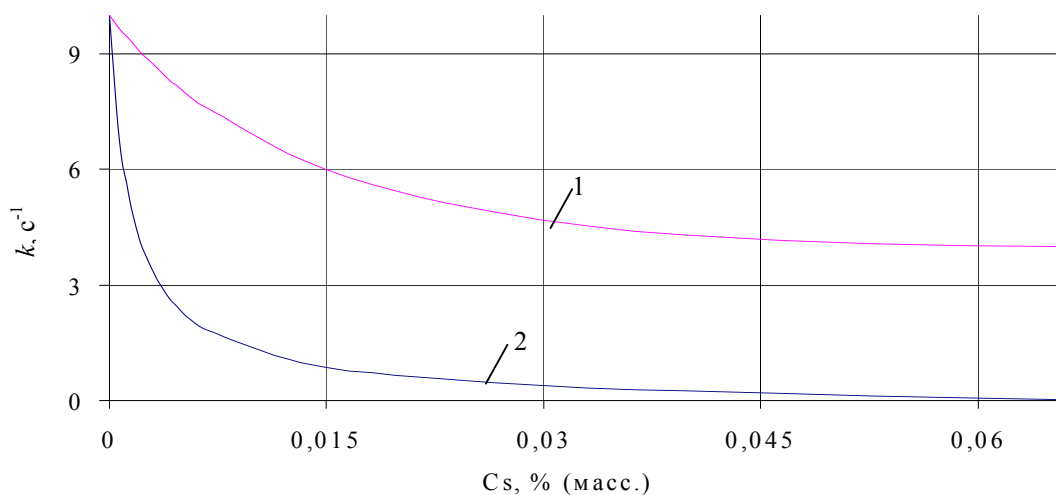


Рис.4.2. Влияние содержания серы C_s на катализаторе на константу k скорости реакций гидрогенолиза (1) и дегидрирования (2).

Таблица 4.3

Прогноз работы установки Л-35-11/1000

Сутки	Кокс на катализаторе, %мас.			Температура, °С			Октановое число (и.м.)
	Номер реактора						
	1	2	3	1	2	3	
22	0,2	0,5	1,6	479	480	480	93,0
26	0,2	0,6	1,5	479	480	480	92,7
42	0,3	0,9	2,6	479	480	480	93,3
46	0,4	1,1	3,0	479	480	480	93,7
66	0,5	1,5	4,0	479	480	480	93,2
96	0,7	2,2	7,0	479	480	480	93,0
106	0,8	2,3	7,4	479	480	480	92,7
156	1,1	3,3	10,4	483	484	484	92,4
177	0,8	1,4	4,0	488	492	493	91,5
184	1,6	4,4	13,5	490	489	489	92,3

Результаты прогноза работы установки Л-35-11/1000 для катализатора, отработавшего после последней регенерации 184 сут, отражены в табл. 4.3. Падение активности катализатора компенсируется подъемом температуры

Еще одним важным фактором, влияющим на активность и селективность бифункциональных алюмоплатиновых катализаторов в процессе риформинга, является сохранение оптимального соотношения их кислотной и металлической функций. Кислотность оксида алюминия повышается при замене поверхностных гидроксильных групп на более электроотрицательные атомы галогена (фтора, хлора), при этом

происходит усиление соседних брэнстедовских центров ОН вследствие перераспределения электронной плотности.

Кислотная активность АПК снижается в результате постепенной потери галоида под действием воды, гидролизующей ионы хлора. Поддержание необходимого уровня кислотности катализатора осуществляется посредством учета содержания влаги в сырье и регулирования подачи хлорсодержащей добавки в сырье.

Изменение состояния катализатора характеризуется разностью числа активных центров А :

$$\Delta F = A_1 - A_2 = \frac{A_{M1}}{A_{K1}} - \frac{A_{M2}}{A_{K2}} \quad (4.8)$$

Здесь A_k , A_m - характеристики кислотной и металлической активности соответственно. Для учета влияния изменения состояния катализатора на вид кинетических уравнений выведена зависимость ΔF от состава реакционной среды и времени эксплуатации каталитической системы :

$$K_{01} \cdot e^{-\frac{E_{01} - a \cdot \Delta E}{R \cdot T}} \cdot C_{HCl} = K_{02} \cdot e^{-\frac{E_{02} + (1-a) \cdot \Delta E}{R \cdot T}} \cdot C_{H_2O} \quad (4.9)$$

где a - коэффициент в уравнении Брестеда - Поляни - Семенова, связывающий изменение энергии активации с изменением свободной энергии, зависящий от химического состава катализатора.

$$\Delta F = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{C_{HCl} \cdot C_{H_2O}}{C_{H_2O} \cdot C_{HClO}} \right) \quad (4.10)$$

Отношение $C_{HCl} / C_{H_2O} = N$ зависит от влажности системы и определяет кислотную активность катализатора.

$$\Delta F = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{N}{N_0} \right) \quad (4.11)$$

Показано, что отношение констант скоростей реакций определяется степенью удержания поверхностью катализатора атомов хлора.

$$\frac{K_j}{K_{j0}} = e^{\pm \frac{a}{R \cdot T \cdot \Delta F}} = \left(\frac{N}{N_0} \right)^{\pm a} \quad (4.12)$$

Содержание хлора на катализаторе линейно зависит от соотношения молей H_2O и HCl и определяется через значение равновесной константы адсорбции хлора на катализаторе числом поверхностных гидроксильных групп ОН и Cl.

Результаты исследования влияния концентрации хлора в катализаторе, КР-110 приведены в табл. 4.4. При различных концентрациях хлора и постоянных остальных параметрах для четырех выбранных случаев

фиксируется изменение выхода ароматических углеводородов, который принят в качестве характеристики активности катализатора.

Таблица 4.4

Влияние концентрации хлора на катализаторе КР-110 на его активность (установка ЛГ-35-8/ЗООБ), мас. %

1		2		3		4	
С1	Ар	С1	Ар	С1	Ар	С1	Ар
1,00	32,59	0,92	36,06	0,96	34,73	0,97	36,81
1,03	32,88	1,03	37,57	1,04	35,67	1,05	37,41
1,08	33,40	1,07	38,02	1,08	36,21	1,07	37,69
1,09	32,58	1,09	38,37	1,09	36,36	1,09	37,98
1,11	32,42	1,11	36,68	1,10	34,80	1,10	36,34

Зависимость активности алюмоплатиновых катализаторов от количества содержащегося в нем хлора имеет экстремальный характер. Сначала с увеличением концентрации хлора в контакте повышается выход ароматических обусловлено увеличением скорости реакций дегидроциклизации на кислотных центрах, а затем наблюдается падение выхода ароматических за счет увеличения скорости реакций гидрокрекинга.

Анализ полученных результатов расчета позволяет определить оптимальное содержание галоида в катализаторах, используемых на установках НПЗ.

Из результатов, представленных в табл. 4.4, видно, что для трех катализаторов наибольшая активность при концентрации хлора 1,08 – 1,09 мас.%. Следует отметить, что при приближении к максимуму, начиная с концентрации хлора 1,00%, выход ароматических углеводородов плавно повышается примерно на 0,5—1,0 % при увеличении хлора в контакте на 0,05 %. После достижения максимума увеличение содержания хлора всего на 0,01 % приводит к резкому падению выхода ароматических – на 1 %, масс. Согласно проведенным исследованиям для различных катализаторов оптимальное содержание хлора в контакте составляет 1,0 – 1,08 мас.%.

Таким образом, полная математическая модель учитывает нестационарность промышленного процесса вследствие изменения активности и селективности катализатора в ходе его эксплуатации.

Проведенные расчеты подтверждают адекватность математических моделей каталитического риформинга бензинов, изомеризации и селективного гидрокрекинга реальным процессам (табл.4.5, табл.4.6.). Расхождения рассчитанных по модели и экспериментальных значений концентрации углеводородов по целевым продуктам не превышает 1%, что сопоставимо с погрешностью измерений.

Таблица 4.5

Результаты расчета на модели процесса изоселектоформинга на установке Л-35-11/300

Показатель	Сырье	Продукты реактора				
		Первого	Второго		Третьего	
			Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
О.ч. (и.м.)	67,1	70,6	74,2	74,8	76,3	76,1
C ₁	0,00	0,05	0,14	0,00	0,00	0,00
C ₂	0,00	0,28	0,86	0,41	0,02	0,00
C ₃	0,09	1,23	3,75	4,32	1,60	1,45
<i>n</i> -C ₄	1,73	2,35	3,58	5,07	3,70	3,27
<i>изо</i> -C ₄	0,26	0,52	1,04	1,52	0,59	0,71
<i>n</i> -C ₅	30,48	27,32	21,78	22,75	21,34	20,18
<i>изо</i> -C ₅	12,60	15,06	19,13	20,24	21,37	21,25
<i>n</i> -C ₆	15,14	11,81	10,61	9,16	6,95	7,43
2-МП	14,41	14,94	13,95	11,86	15,63	15,43
3-МП	8,37	9,90	9,09	8,02	10,54	11,33
2,2-ДМБ	0,82	1,09	1,57	1,39	3,23	3,28
2,3-ДМБ	2,03	2,25	2,58	2,40	2,86	2,97
<i>n</i> -C ₇	0,59	0,47	0,28	0,53	0,10	0,15
<i>изо</i> -C ₇	2,13	1,79	1,18	2,05	1,13	1,38
C ₈	0,07	0,04	0,01	0,11	0,01	0,03
ЦП	3,87	3,82	3,70	3,12	4,14	3,96
МЦП	5,27	5,22	5,04	4,93	4,85	4,66
МГ	0,96	0,91	0,80	0,82	0,36	0,41
Бензол	0,74	0,65	0,48	0,19	1,32	1,66
ДМЦП	0,29	0,29	0,30	0,60	0,13	0,13
H ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Толуол	0,06	0,06	0,06	0,19	0,11	0,27
МЦГ	0,07	0,07	0,07	0,30	0,02	0,03

Таблица 4.6.

Результаты расчета на модели процесса риформинга на установке ЛЧ-35-11/1000

Дата расчета и регенерации : 08.02.94 и 25.10.93									
Температура, °С		P2	482	P3	482	P4	483		
Давление, Мпа			1,5		1,4		1,3		
Расход дихлорэтана, ppm			1,2		1,2		1,2		
Сера в гидрогенизате, ppm : 2,23, расход сырья, м ³ /ч : 130,0									
Влага в сырье, ppm : 11,430, влага в газе, ppm : 10,000									
Кратность циркуляции газа, нм ³ /м ³ = 1515,4, моль/моль = 10,1									
Массовые доли в расчете на катализат, %									
<i>n</i> -Парафины		<i>изо</i> -Парафины		Нафтены-5		Нафтены-6		Ароматические	
Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,59	0,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,63	1,54	1,18	1,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,82	1,72	2,86	2,73	0,08	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00
3,68	3,47	3,24	3,09	0,83	1,25	0,03	0,07	6,85	6,92
3,33	3,14	3,54	3,38	0,53	0,80	0,02	0,05	12,42	12,55
0,21	0,20	1,02	0,97	0,11	0,17	0,01	0,02	11,80	11,92
0,63	0,59	2,48	2,37	0,00	0,00	0,05	0,11	21,91	22,14
1,58	1,48	0,78	0,74	0,00	0,00	0,35	0,74	5,48	5,53
Групповой состав									
13,48	12,70	26,04	24,85	1,5	2,34	0,46	0,99	58,47	59,06

Окончание табл. 4.6.

Распределение продукта по реакторам					
Компонент	Сырье	P2	P3	P4	Катализат
H ₂	0,00	0,58	1,18	1,71	0,00
C ₂	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
C ₃	0,00	0,27	0,16	0,18	0,59
<i>n</i> -C ₄	0,00	0,58	0,41	0,52	1,63
<i>n</i> -C ₅	0,33	0,77	0,73	0,96	1,82
<i>n</i> -C ₆	4,46	4,19	3,63	2,46	3,68
<i>n</i> -C ₇	6,47	6,28	5,40	2,53	3,33
<i>n</i> -C ₈	0,37	0,37	0,37	0,17	0,21
<i>n</i> -C ₉	6,69	5,09	3,24	0,52	0,63
<i>n</i> -C ₁₀	9,63	7,50	3,38	1,14	1,58
<i>изо</i> -C ₄	0,00	0,42	0,29	0,46	1,18
<i>изо</i> -C ₅	0,26	1,25	1,20	2,03	2,86
<i>изо</i> -C ₆	1,91	3,53	4,56	6,69	7,02
<i>изо</i> -C ₇	10,27	7,21	14,16	11,45	10,70
<i>изо</i> -C ₈	0,08	0,53	1,37	1,21	1,02
<i>изо</i> -C ₉	13,83	13,17	10,55	3,40	2,48
<i>изо</i> -C ₁₀	4,82	4,14	1,99	0,86	0,78
ЦП	0,07	0,07	0,06	0,08	0,08
МЦП	3,95	2,91	1,96	0,90	0,83
ДМЦП	7,07	3,81	1,39	0,63	0,53
ЦГ	3,74	1,09	0,21	0,04	0,03
МЦГ	2,08	0,78	0,18	0,03	0,02
C ₈ H	2,61	0,35	0,18	0,06	0,12
C ₉ H	6,07	2,48	0,32	0,05	0,05
C ₁₀ H	4,82	3,28	1,74	0,37	0,35
Бензол	0,38	2,53	3,69	6,86	6,85
Толуол	0,50	4,01	7,52	12,92	12,42
Ксилолы	3,08	5,86	9,84	12,56	11,80
Ar ₉	3,26	9,55	16,87	24,31	21,91
Ar ₁₀	3,26	2,39	4,22	6,08	5,48
В том числе					
ДМБ	0,13	1,21	0,38	0,48	0,97
МП	1,78	5,49	2,67	2,99	4,70
ДМП	8,05	7,52	8,45	8,54	7,60
МГ	2,20	2,61	2,53	2,56	2,54
Перепад температур, °С		50,0	43,00	21,0	Выход продукта : 87,20 %
О.ч. катализата (м.м.) : 83,0, О.ч. катализата (и.м.) : 92,4, О.ч. (эксперимент) (и.м.) : 92,4					
Число дней после регенерации 106, число регенераций 5					

В главе 5 приведены примеры решения технологических задач повышения эффективности эксплуатации катализаторов с применением метода математического моделирования

Решение практических задач с использованием физико-химических моделей можно выполнить по схеме, представленной на Рис. 5.1.



Рис. 5.1 Основные направления использования математической модели

Одной из главных задач производства является тестирование катализаторов. В работе предложен новый подход к тестированию промышленных катализаторов процессов переработки углеводородного сырья с использованием разработанной модели. На основе экспериментальных данных с различных НПЗ выполнен анализ, который позволяет оценить физико-химические и технологические возможности применительно к сырью и технологии конкретного завода. По химическому составу катализаторы риформинга делятся на монометаллические и полиметаллические. Полиметаллические Pt-Re катализаторы (в состав этих катализаторов входит Pt, Re, Sn, Ge др.) бывают сбалансированные по Pt и Re, несбалансированные по Pt и несбалансированные по Re. Выполненные исследования показали, что для катализаторов, относящихся к первым двум группам, характерна высокая степень превращения в реакции дегидроциклизации парафинов. Для катализаторов третьей группы, несбалансированных по Re, характерна более низкая степень ароматизации парафинов и повышение октанового числа за счет дегидрирования нафтенов и изомеризации парафинов. На несбалансированных по Re катализаторах ароматизация парафинов протекает более медленно. Таким образом, эта группа катализаторов менее эффективна для переработки парафинового типа сырья и производства ароматических углеводородов. Как известно, эффективность промышленных катализаторов определяется достаточной активностью, высокой селективностью и длительностью работы, то есть устойчивостью к спеканию, отравлению и коксообразованию. Использование формализованного механизма протекания реакций на поверхности катализатора и соответствующих этому механизму кинетических параметров, правильность которых постулируется, а затем проверяется

расчетом на основе хроматографического анализа сырья и продуктов реакций, позволило более обоснованно проводить тестирование катализаторов и давать рекомендации относительно их использования. В качестве основного критерия, который использован нами как тестовый, взята константа суммарной скорости реакции дегидроциклизации парафинов, а суммарная производительность сравнивалась по интегральному критерию – количеству октанотонн продукта при переработке 100 тонн сырья. Обоснованность выбора данного критерия вытекает из физико-химических закономерностей превращения углеводородов на поверхности катализатора.

Результаты моделирования процесса риформинга на установке ЛГ-35-8/300Б на несбалансированном по рению катализаторе REF –23 показали увеличение выхода ароматических углеводородов только при более высокой активности контакта (Табл.5.1). Очевидно, что вследствие невысокой степени превращения парафинов в арены катализатор REF показал лучшие эксплуатационные свойства для сырья, характеризующегося большим содержанием нафтенов. Аналогичные исследования были проведены и для других НПЗ, где также преобладает нафтеновое сырье (активность REF в среднем составила 0.9-0.95, в то время как для системы катализаторов АП-64 и КР-110 в среднем составляла 0.7-0.75). Вследствие этого критерий октанотонна на 100 т. катализата увеличился с 73 до 76 условных единиц.

Таким образом, тестирование промышленных катализаторов риформинга с использованием разработанной физико-химической модели на промышленных установках показало, что для выработки ароматических углеводородов наиболее эффективно могут быть использованы сбалансированные по рению и платине катализаторы типа ПР-50,51; КР – 108У, RG-482 и RG-582.

Для выработки бензина могут быть использованы и несбалансированные по Re катализаторы, так как они показали повышенную активность в реакциях изомеризации алканов. Однако в этом случае необходимо регулярно и оперативно проверять и поддерживать сбалансированность кислотной и металлической активности.

Не менее важной задачей является правильная эксплуатация промышленных установок. При этом определяющим моментом является поддержание оптимальной активности катализатора, требуемого соотношения кислотных и металлических центров, подбора технологических условий ведения процесса.

Как известно, Pt и Re в процессе приготовления образуют сплав или «биметаллический кластер», что неизменно влечет за собой повышение активности катализатора в реакциях гидрогенолиза. На Бренстедовских кислотных центрах происходит перераспределение протона от поверхности оксида алюминия к адсорбированному углеводороду.

Таблица 5.1

Моделирование работы установки ЛГ-35-8/300 Б на катализаторах серии ПР и REF

	Технологические условия и сырье ЛГ-35-8/300 Б Катализатор ПР	Технологические условия ЛГ-35-8/300 Б Сырье Л-35-6/300 Катализатор ПР	Технологические условия и сырье Л-35-6/300 Катализатор REF	Технологические условия Л-35-6/300 Сырье ЛГ-35-8/300 Б Катализатор REF
Бензол, % мас.	18.78	22.45	12.73	9.83
Толуол, % мас	23.28	27.82	32.36	25.01
Ксилолы, % мас.	3.27	3.91	3.93	3.03
Σ Ар, % мас.	45.33	54.18	49.01	37.88
Выход, % об.	86.24	86.26	86.95	87.96
Р/ (Na+Ar) в сырье	1.63	1.04	1.04	1.63
Расход сырья, м ³ /час	52	52	60	60
Температура в Р-2	489	489	490	490
Давление, Мпа	1,45	1.45	1,90	1,90
Кратность циркуляции газа, м3	1615.4	1615.4	1683.3	1683.3

Эти центры ответственны за реакции изомеризации олефинов, которые протекают по карбоний-ионному механизму. На Льюисовских центрах происходит перенос электрона от адсорбированного углеводорода к поверхности оксида алюминия, и эти центры ответственны за реакции скелетной изомеризации углеводородов. Поэтому наряду с дезактивацией коксом и отравлением серой на активность катализатора оказывает влияние дозирование подачи воды и хлора в зону реакции. Положительное влияние на бифункциональный катализатор риформинга связано с их воздействием на кислотную и металлическую функции катализатора путем поддержания оптимального соотношения H₂O и HCl. При окислительной обработке катализатора на его поверхности образуются хлорсодержащие поверхностные комплексы типа [Pt (OH)_x Cl_y] и восстановление водородом таких комплексов приводит к образованию высокодисперсных частиц Pt, на поверхности которых протекают реакции дегидроциклизации парафинов. Общая степень превращения парафинов зависит от количества хлора.

Однако высокая реакционная способность хлора при взаимодействии с Pt способствует внедрению в координационную сферу платины избыточных количеств лигандов хлора, и при атомном отношении хлора к платине в количестве больше двух атомов наблюдается снижение скорости дегидроциклизации парафинов с преимущественным протеканием при этом реакций гидрокрекинга. По этой причине, как показали выполненные нами расчеты, системы разнотипной загрузки катализаторов в реакторный блок риформинга и несбалансированные по Pt и Re контакты значительно более чувствительны к нарушению сбалансированности кислотной и металлической активности катализатора. Высокие молярные концентрации HCl по отношению к воде обусловлены высокой реакционной способностью хлора к платине и прочностью связи Pt-Cl, которая не

разрушается при высоких температурах. Этим объясняется трудность восстановления катализатора при перехлорировании. При низкой влажности реакционной среды хлор может сильно воздействовать на структуру поверхностных атомов платины и кислотных центров носителя, что приводит к снижению эффективности катализатора.

Количество подаваемого хлора в модели предложено рассчитывать по влажности циркулирующего газа с использованием предложенной функциональной зависимости:

$$G_{\text{хлор}} = \frac{G_{\text{ВСТ}} \cdot W \cdot M_{\text{хлор}}}{R \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot G_{\text{изб}}, \quad (5.1)$$

где $G_{\text{ВСТ}}$ – расход водородсодержащего газа, кг/ч; W – влажность газа, мг/кг; R – мольное соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{HCl}$; $G_{\text{изб}}$ – избыточный водородсодержащий газ риформинга, отводимый с установки, кг/ч.

Сбалансированность кислотной и металлической активности определяется по составу ВСТ и по степени изомеризации парафиновых углеводородов. Эти показатели, которые рассчитываются с использованием модели, сравниваются между собой при анализе проб. Повышение температуры процесса при увеличении нагрузки по сырью не должно увеличивать активность катализатора по сравнению с прогнозной, так как это сокращает межрегенерационный цикл и общий срока службы катализатора. Повышение температуры определяется составом и расходом сырья.

При исследовании активности катализаторов на промышленных установках одна из основных проблем состоит в оценке ее оптимального значения, которое определяется соотношением скоростей целевых реакций риформинга и равновесием реакций образования и гидрирования коксогенных структур. Количественно равновесие процессов коксообразования определяется тремя основными факторами: гидрирующей активностью платиносодержащего катализатора (Pt-катализатора); компонентным составом сырья и технологическими режимами.

Очевидно, что гидрирующая активность катализатора функционально зависит от природы и количества электронных и структурных промоторов. Для каждого типа известных нам промышленных катализаторов характерно свое значение оптимальной активности, которое соответствует наибольшей удельной производительности (рис. 5.2).

Выполнение расчетов по моделям позволяет поддерживать на установках риформинга уровень активности катализатора, близкий к оптимальному, и получать значительный прирост производительности.

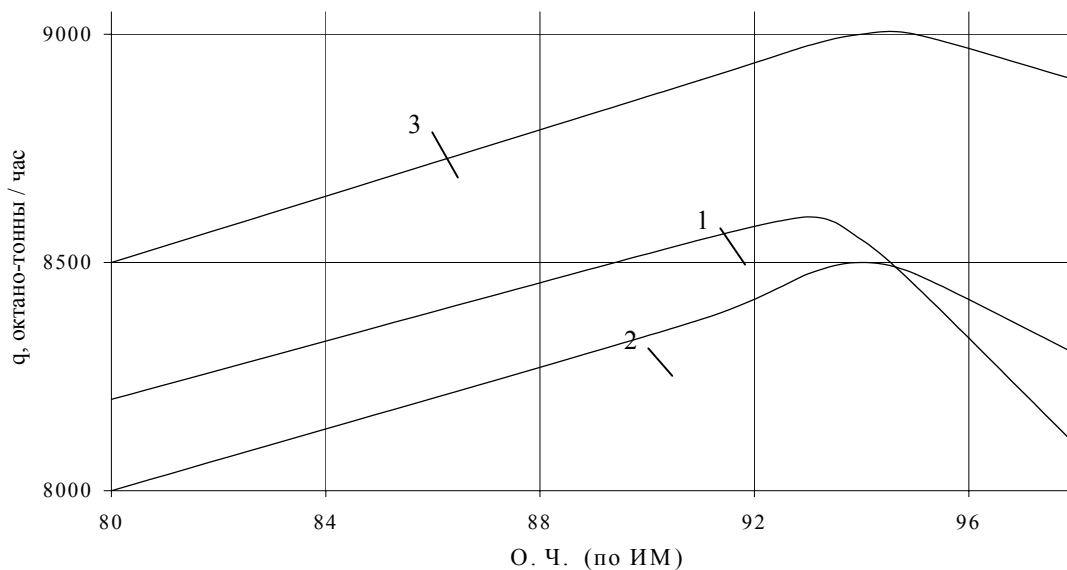


Рис.5.2. Зависимость удельной производительности q от октанового числа ОЧ (по ИМ) стабильного катализата для катализатора риформинга: 1,2–R-56 при содержании в сырье нафтеновых углеводородов соответственно менее 30 и более 40 %; 3 – RG-482.

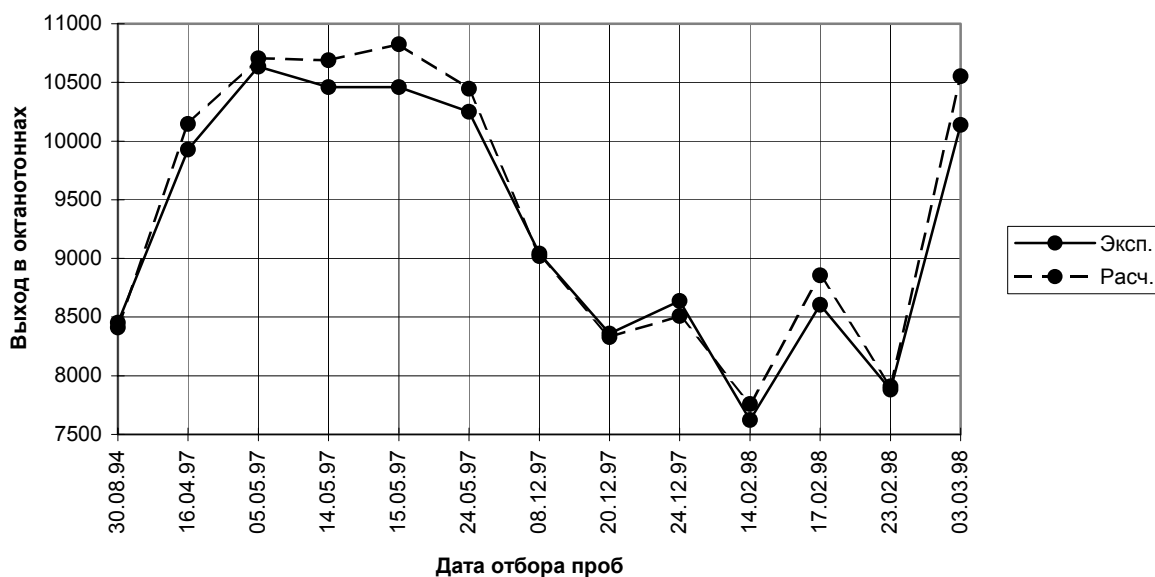


Рис.5.3. Влияние активности катализатора на выход продукта и его качество
Эксп. – фактические данные о работе установке.

Расч.- результаты моделирования в режиме оптимальной активности

На рис. 5.3. приведены результаты эксплуатации установки Л-35–11/1000 риформинга. При изменении нагрузки по сырью изменяется активность катализатора. Расчеты показали, что при поддержании оптимального уровня активности, равного 0.7 для катализатора R-56, и нафтенового типа сырья выигрыш составил бы 100-130 октано-тонн в час.

Активность катализатора в течение межрегенерационного периода определяется количеством отлагающегося на катализаторе кокса. При

количестве кокса больше, чем 10 % для установки ЛГ-35-8/300 Б на массу катализатора, уменьшается общая активность катализатора и снижается выход целевого продукта (рис. 5.4.) Увеличение межрегенерационного цикла ведет к снижению себестоимости продукта, т. к. сокращается время остановок на регенерацию.

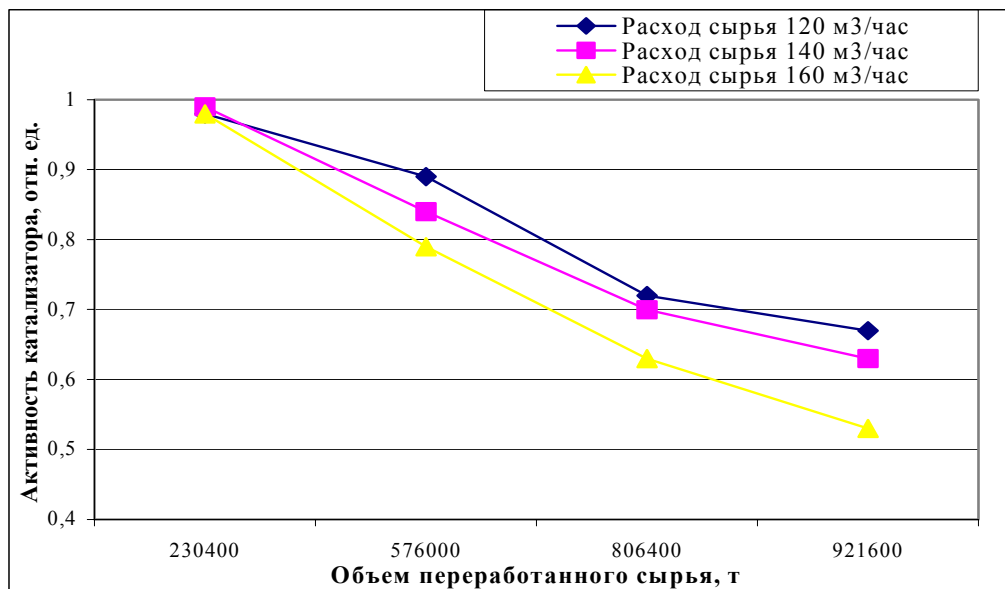


Рис. 5.4. Изменение активности каталитической системы при разной нагрузке.

Прогнозирование активности катализатора в течение межрегенерационного цикла и общего срока службы, выполняемое на модели, позволяет оценивать потенциальные возможности катализатора, скорость дезактивации. При этом решающую роль играет начальная послерегенерационная активность. При регенерации и оксихлорировании катализатора происходит образование температурного фронта, который перемещается при выгорании кокса, что приводит к возникновению различных локальных перегревов соседних слоев. Как видно из рис. 5.4 снижение активности и длительность межрегенерационного цикла зависят от нагрузки по сырью.

Увеличение длительности межрегенерационного цикла работы катализатора, а значит, и снижение себестоимости товарных бензинов во многом обеспечиваются соотношением скоростей реакций ароматизации (по кинетике - первый порядок) и уплотнения (второй порядок). Этим объясняется, как показано выше, существование оптимальной активности катализатора, которая снижается по мере накопления кокса. Благодаря системному расчету и поддержанию активности катализатора, близкой к оптимальной, уменьшается скорость накопления на катализаторе кокса, увеличивается его межрегенерационный пробег и, таким образом, повышается эффективность работы установки риформинга, например, на системе катализаторов КР-108У и РБ-22У (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Эффективность работы катализатора КР-108У и РБ-22У на установке Л-35-11/1000, P=1,4-1,5 МПа

Дата	Количество переработанного сырья, т	Число крекинга*	Содержание водорода в риформате, % (об.)	Температура на входе в первый реактор, °С	Расход сырья, м ³ /час	Отношение количества парафинов к суммарному количеству нафтенов и аренов	Отношение количества <i>n</i> -парафинов к количеству изопарафинов	Содержание кокса, на катализаторе, % (масс.)	Селективность (%) превращения парафинов в реакции		Выход ароматических углеводородов, % (масс.)
									изомеризации	ароматизации	
14.11.00	720176	1,7	84,6	494	100	0,96	0,99	2,3	46	11,28	59,9
16.11.00	723841	1,4	83,2	494	100	0,97	0,99	2,85	46	13,2	61,3
21.11.00	733004	1,5	85,7	494	100	0,92	0,95	2,43	46	9,89	59,7
23.11.00	736669	1,5	84,7	494	100	0,92	0,95	2,42	46	9,91	59,7
04.01.01	813634	1,3	84,6	499	105	0,94	0,99	4,18	47	13,68	62,6
09.01.01	822797	1,5	85,5	500	105	0,92	1	4,54	51	11,27	60,5
11.01.01	826462	1,5	84,3	499	105	0,95	1,01	4,33	50	12,61	61
16.01.01	835624	1,2	83,1	499	105	0,93	0,98	4,31	48	12,62	61,9
18.01.01	839289	1,3	82,2	499	105	0,93	1	4,82	50	11,76	60,8
23.01.01	848452	1,5	82,8	499	105	0,92	1,01	4,45	51	11,39	60,5
25.01.01	852117	2	85,3	499	105	0,93	0,99	4,12	49	9,19	58
22.02.01	999525	2	85,3	499	105	0,91	1,06	5,75	46	15,44	54,5

* - Отношение суммарного количества пропана и бутанов к суммарному количеству метана и этана.

Прогнозирование активности Pt-катализатора при риформинге на заводской установке с учетом состава перерабатываемой углеводородной смеси осуществлялось с помощью ИКС по интегральному критерию относительной производительности, равному отношению текущей удельной производительности в октано-тоннах на 100 т сырья к удельной производительности в начальный период эксплуатации катализатора. Степень вероятности выводов по этим результатам повышается при одновременном расчете выхода и накопления кокса на работающем Pt-катализаторе (рис. 5.5).

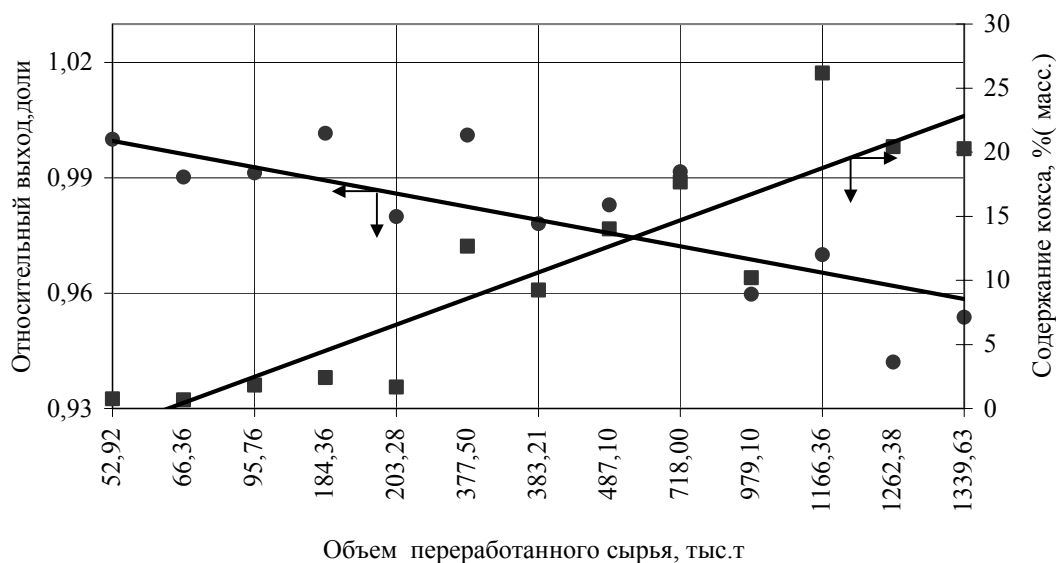


Рис.5.5. Эффективность работы катализатора RG на установке ЛЧ-35-11/1000.

Таким образом, решены задачи повышения уровня эксплуатации промышленных установок производства бензинов и ароматических углеводородов. Однако высокооктановые катализаты риформинга по содержанию ароматических углеводородов не могут удовлетворять требованиям, предъявляемым к товарной продукции. В связи, с чем на НПЗ сейчас внедряются комплексные технологии получения бензинов.

С этой целью для ЛК-6У были рассмотрены различные варианты реконструкции действующей схемы и пять вариантов реконструкции. Показано, вариант с «захолаживанием» сырья реактора селективного гидрокрекинга дает меньший выигрыш в октано-тоннах, но зато требует незначительных капиталовложений на реконструкцию.

Наиболее эффективный вариант комплексной технологии - риформинг + процесс низкотемпературной изомеризации ПЕНЕКС, который был принят как базовый. Для процесса изоселекторформинга показано, что при переработке рафинатных компонентов требуются

высокие температуры третьей ступени, где протекают реакции селективного гидрокрекинга.

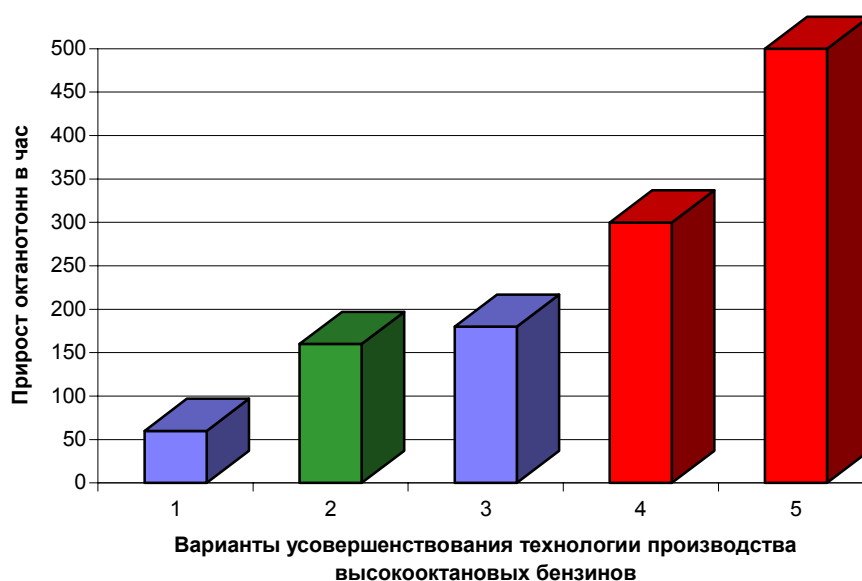


Рис. 5.6 Сравнительная диаграмма эффективности вариантов модернизации:

- 1 – захлаживание Р-205 пентангексановой фракцией;
- 2 – замена катализатора АП-64 на КР-110 в Р-202;
- 3 – использование Р-205 в качестве отдельного реактора;
- 4 – высокотемпературная изомеризация;
- 5 – низкотемпературная изомеризация (ПЕНЕКС).

В главе 6 рассмотрены вопросы моделирования процесса компаундирования товарных бензинов

Процесс компаундирования предназначен для смешения потоков с целью получения требуемого количества продукции заданного качества, удовлетворяющего определенным критериям. На основании разработанной методики расчета октанового числа выполнен анализ вариантов смешения товарных бензинов, что позволило определить наиболее эффективные рецептуры смешения и, наоборот, при заданных характеристиках исходных потоков (расход, углеводородный и фракционный состав, плотность и т.д.) определить оптимальное количество добавок и присадок.

Высокооктановые риформаты и изомеризаты не являются товарными продуктами. Приготовление товарного бензина осуществляется смешением различных углеводородных потоков с добавлением присадок и добавок. При этом основным критерием является октановое число продукта, которое характеризует детонационную стойкость моторного топлива.

Показано, что октановое число, можно представить в виде суммы двух составляющих: аддитивную и неаддитивную. Аддитивная составляющая есть произведение концентрации компонента смеси на его октановое число. Неаддитивная составляющая представляет собой произведение дипольного момента молекул на его концентрацию и характеризует интенсивность межмолекулярных взаимодействий в процессе компаундирования. Установлено, что вклад неаддитивной составляющей выражается следующим образом:

$$B \approx \alpha \sum_i C_i \times D^n \quad (6.1)$$

где C_i - концентрация ароматических углеводородов в смеси, α и n - кинетические коэффициенты, определяющие зависимость интенсивности межмолекулярных взаимодействий от дипольного момента.

Таблица 6.1

Коэффициенты, учитывающие неаддитивность смеси.

Название	α	n
Бензол	1,375974	0,690774
Толуол	1,416592	1,5172

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

$$O.Ч._{смеси} = \sum_i O.Ч._i \cdot x_i - x_i \cdot B; \quad (6.2)$$

$$a = a_{1i} + a_{2i} \cdot x_i + a_{3i} \cdot x_i^2 \quad (6.3)$$

где x_i – концентрация ароматических углеводородов и антидетонаторов, наиболее склонных к межмолекулярным взаимодействиям. Кинетические коэффициенты рассчитывались по экспериментальным данным решением обратной задачи. Физико-химическая модель дает возможность оптимизировать составы бензинов при компаундировании. Надежность этой методики расчета компаундирования углеводородных смесей с присадками и добавками обеспечена количественным учетом интенсивности межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси.. Только в этом случае методика будет инвариантна к изменяющемуся составу сырья.

В табл. 6.2 приведен пример расчета, иллюстрирующий возможность подбора и оптимизации вариантов компаундирования товарно-сырьевых потоков. Оценка себестоимости рассмотренных вариантов смешения показала различие на 3-6%. Внедрение программно реализованной методики на НПЗ обеспечивает возможность рассчитывать показатели выпускаемого бензина при известных характеристиках потоков смешения.

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 C ₅ -C ₆	650	10	10	5	5
Стабильный катализат	782	70	70	70	70
Фракция изо -C ₅	600	4	4,5	4	4
МТБЭ, %	–	0	4	4	6
ФК-4, г/т	–	0	100	120	150
Октановое число (и.м.)	–	90,18	91,71	92,01	93,13
Октановое число (м.м.)	–	82,56	83,66	83,94	84,15

Каталитические процессы переработки углеводородного сырья (риформинг, изомеризация, селективный гидрокрекинг) и процесс компаундирования в производстве находятся в единой технологической цепочке и в тесном взаимодействии. Так, изменение требований к продукту приводит к изменению технологического режима в реакторах. Всю очередь изменение активности катализатора, изменение загрузки сырьем, наличие свободного мемта в резервуарах для накопления промежуточных продуктов и др. приводят к изменению технологического режима процесса компаундирования. Программно реализованная методика (компьютерная система) позволяет надежно и оперативно рассчитывать показатели технологического режима, что существенно повышает эффективность производства.

ВЫВОДЫ

1. Разработан подход к совершенствованию промышленной технологии переработки углеводородного сырья, основанный на прикладном использовании нестационарной кинетической модели. При этом развиты методологические основы построения модели на физико-химической основе, разработаны прикладные методы и средства для расчета и повышения эффективности технологий производства бензинов в процессах на Pt-катализаторах, прогнозирования работы катализатора в течение межрегенерационного периода и общего срока службы.

2. Предложен метод построения нестационарных математических моделей многокомпонентных каталитических процессов, основанный на:

- агрегировании компонентов по реакционной способности в псевдокомпоненты;
- составлении схемы превращения агрегированных компонентов;
- установлении зависимости реакционной способности углеводородов, принадлежащих одной гомологической группе, от их детонационной стойкости.

3. Разработаны кинетические модели дезактивации катализаторов, основанные на учете:

- одновременно протекающих явлений коксообразования, старения, отравления примесями в сырье;
- влияния технологических условий процесса и углеводородного состава перерабатываемого сырья на дезактивацию катализатора.

4. Полученные кинетические модели позволяют оценить качественные показатели процесса, такие как октановое число, выход жидких углеводородов и водорода. Установлено, как соотношение активных металлов Pt и Re определяет эффективность промышленных процессов производства бензинов в зависимости от углеводородного состава перерабатываемого сырья.

5. Разработана интеллектуальная компьютерная система для расчета, оптимизации и прогнозирования технологических показателей промышленных установок. В компьютерной системе впервые предложен способ тестирования Pt-содержащих катализаторов, выполнена сравнительная оценка промышленных катализаторов серий КР, РБ, ПР, RG, REF, R-56 с учетом специфики технологий конкретного завода и состава перерабатываемого сырья по критериям производительности, селективности и стабильности. Показано, что при переработке парафинового типа сырья и производства ароматических углеводородов целесообразно использовать сбалансированные по Pt и Re катализаторы, а для получения бензинов из нафтенового типа сырья можно использовать и несбалансированные по Pt и Re контакты при строгом контроле водно-хлорного баланса.

6. Впервые введено и обосновано понятие оптимальной активности Pt-катализаторов риформинга, определяемой равновесием реакций образования и разложения промежуточных продуктов уплотнения (предшественников кокса), что соответствуют максимальной удельной производительности. Определены численные значения этой характеристики для различных катализаторов и показано, что отличие может составлять 10-20%, вследствие чего использование в реакторной системе разнотипных катализаторов и загрузок не рекомендуется.

7. На основании проведенных исследований разработана и внедрена на ряде НПЗ методика, позволяющая проводить экспресс-оценку текущей активности катализатора с последующей стабилизацией и оптимизацией технологического режима процесса. Экономическая эффективность при внедрении методики составляет 100-130 октано-тонн в час.

8. С использованием разработанной модели предложена и внедрена методика оценки длительности межрегенерационного цикла с учетом

объема и качества перерабатываемого сырья. Показано, что определяющим фактором при этом является суммарное накопление кокса на катализаторе.

9. Выполнено моделирование различных технологий производства бензинов и оценена эффективность каждой из возможных технологических схем на базе процессов каталитического риформинга, изомеризации и селективного гидрокрекинга.

10. Разработана математическая модель процесса компаундирования товарных бензинов, учитывающая интенсивность межмолекулярного взаимодействия углеводородов и антидетонаторов. Выполненные по этой модели расчеты позволили оптимизировать расходы потоков при компаундировании и снижать за счет этого себестоимость товарных бензинов на 3-6 процентов.

Основные результаты опубликованы в работах:

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Интеллектуальные системы в химической технологии и инженерном образовании.-Новосибирск:- Изд. «Наука» - Сиб. отд. РАН – 1996.-200с.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация технологий производства бензинов. Физико-химические и технологические основы.-Томск.:Изд. «СТТ», 2000.-192 с.
3. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Информатика химико-технологических процессов.-Томск:-Изд. ТПУ, 1998,100 с.
4. Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Москвин В.С. Автоматизированный синтез оптимальных реакторных систем нефтеперерабатывающих производств.-Томск.-1987, 60с.-(Препр.№ 26 АН СССР, СО, Ин-т химии нефти).
5. Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Варшавский О.М. Моделирование промышленного процесса риформинга бензинов с учетом дезактивации и старения катализаторов.- 1992.-40с(Препр. СО РАН, Томский научный центр)
6. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Кузьменко Е.А.. Компьютерное прогнозирование оптимальной эксплуатации промышленных установок риформинга.- Томск.- 1992. 65 с. - (Препр. № 16, СО РАН, Томский научный центр).
7. Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Моделирование комплексных технологий производства высокооктановых бензинов.- 1995.-50с.(Препр. № 10, СО РАН, Томский научный центр).
8. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д.//React.Kinet.Catal.Lett.-1997.-v.30.- N12.- p.199-204.
9. Кравцов А.В., Москвин В.С, Иванчина Э.Д. Комплекс программ для моделирования реакторного блока каталитического риформинга

бензинов//Информационный бюллетень стран СЭВ по химической промышленности.-1984.-N 11.-с.34-36.

10. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Варшавский О.М., Мельчаков Д.А. Физико-химические основы моделирования гетерогенно-каталитических процессов с учетом дезактивации и старения катализаторов//Химическая промышленность.-1995.-1,с.241-243.

11. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Кузьменко Е.А., Мусина Г.М. Учет физико-химических особенностей процессов при разработке новых компьютерных методов подготовки специалистов //Химическая промышленность.-1995.-1,с.243-246.

12.Иванчина Э.Д., Лабеецкая Е.А., Кравцов А.В. Функционально-информационная структура базы знаний в системе автоматизированного производства высокооктановых бензинов. - В кн.: Математическое и программное обеспечение анализа данных. Мн.- 1990.- с. 134-137.

13. Иванчина Э.Д., Плешкова О.Е. Разработка программного обеспечения для оптимального проектирования процесса каталитического риформинга бензинов. -«Организационно-методические проблемы разработки и внедрения САПР».- Сб.трудов ВНИПИНефть.-1987., с.135-141.

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

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

16. А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина. Совершенствование компьютерных форм многоуровневой подготовки инженеров с использованием новых информационных технологий//Организация учебного процесса и технология обучения в системе многоуровневой подготовки специалистов.-Томск.-ТПУ.-1995.- с 61-64.

17. А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, В.С. Бесков. Построение интеллектуальных систем для прогнозирования работы промышленных установок нефтеперерабатывающих производств//Теорет. Основы химической технологии, 1996, том 30, N 5, с. 537-543.

18. А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина. Методическое обеспечение курса “Информатика” при многоуровневой подготовке технологов//Организация учебного процесса и технология обучения в системе многоуровневой подготовки специалистов.-Томск.-ТПУ.-1995.- с 65-68.

19. Кравцов А.В., Москвин В.С., Иванчина Э.Д. Автоматизированная организация физико-химических и теплофизических данных нефтехимических процессов // Труды Всесоюзной научн.конф.«Физика ударных волн».-1987.-с.100-105.

20. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Интеллектуальные обучающие комплексы в системе подготовки инженеров - технологов//Технические университеты. Проблемы, опыт, перспективы. -Томск:ТПУ, 1994.- с.75-77.
21. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Развитие принципа непрерывности и энциклопедичности образования при подготовке инженеров - технологов//Там же.-с.78-80.
22. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Системный анализ химических процессов с использованием новых информационных технологий//Компьютеризация учебного процесса в техническом вузе.-Новокузнецк,1994.- с.23-24.
23. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Корниенко А.В. Новые информационные технологии подготовки специалистов для нефтехимии и нефтепереработки// Химреактор-13.- Новосибирск.- 1996.-ч.2.- с.111-116.
24. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Повышение эффективности нефтеперерабатывающих производств в условиях равновесия спроса и предложения на рынке. -В кн."Научно-технические проблемы Западно-Сибирского Нефтегазового комплекса".-Сб.трудов.Тюм.нефт. ин-та.-1995. с.92-95.
25. Kravtsov A.V., Ivanchina E.D. Computer prediction of Pt - catalysts activity oil refining Russian-Korean Seminar on Catalysis.-Novosib.-May.-1995.-Pat.2-p.171-172.
26. Kravtsov A.V., Ivanchina E.D. Computerized forecasting of processes for benzine production. //Absracts of 14 International Conference on Chemical Reactors, June 23-26,1998,p.82-84.
27. Ivanchina E.D., Molotov K.V. The computer analysis of petrol production.// Absracts of 14 International Conference on Chemical Reactors, June 23-26,1998,p.192-194.
28. Ivanchina E.D., Reshetnikov V.N. Control of productivity of catalysts for reasonable processing of petroleum feedstocks.//Absracts of 14 International Conference on Chemical Reactors, June 23-26,1998,p.190-191.
29. Ivanchina E.D., Asadchy O.G.and Kornienko A.V. Phisico-chemical regularities of change in Pt-catalists activity in naphtha reforming process. Absracts of 14 International Conference on Chemical Reactors, June 23-26,1998,p.188-189.
30. Рег.№ 50200000005 в ВНТИЦ.-Кравцов А. В., Иванчина Э.Д., Сгибнев А. В. Программа «ОПТИМ». / Томский политехнический университет (ТПУ). – 4 с.; IBM PC; MS/DOS; Программа.
31. Рег. № 50200000006 в ВНТИЦ.- Кравцов А. В., Иванчина Э.Д., Сгибнев А. В. Программа «BASA_TV». / Томский политехнический университет (ТПУ). – 3 с.; IBM PC; MS/DOS; Программа.
32. Рег. № 50200000007 в ВНТИЦ.- Кравцов А. В., Иванчина Э.Д., Сгибнев А. В. Программа «PROGNOZ». / Томский политехнический университет (ТПУ). – 3 с.; IBM PC; MS/DOS; Программа.

33. Рег. № 50200000008 в ВНИИЦ.-Кравцов А. В., Иванчина Э.Д., Сгибнев А. В. Программа «KATAL». / Томский политехнический университет (ТПУ). – 3 с.; IBM PC; MS/DOS; Программа.
34. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Системный анализ производства экологически чистых моторных топлив.- 3 Межд. конф. по Химии нефти.- 1997 г.-с 112.
35. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Управление производительностью катализатора для эффективной переработки нефтяного сырья. Там же.- с.114.
36. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Техничко-экономическое прогнозирование производства реформированных бензинов. Там же.-с.117.
37. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Физико-химический анализ активности Pt-катализаторов при реформировании прямогонных бензинов. Там же.-с. 119.
38. 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 ВИНТИ 30.09.98, № 2897 – В98.
39. Компьютерный анализ эффективности Pt-Sn катализаторов риформинга. / Коломыцев Ю.П., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сгибнев А.В.; Том. политехн. ун-т. – Томск, 1998. – 8 с. : ил. – Библиогр.: – Рус. – Деп. в ВИНТИ 30.09.98, № 2898 – В98.
40. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Варшавский О.М. Математическая модель для прогнозирования работы катализаторов риформинга//Нефтепереработка и нефтехимия.-N1.-2000.- с.42-46.
41. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А. Тестирование промышленных катализаторов риформинга//Изв.вузов.-Серия : Химия и химическая технология.-2000.-N3.-с25-35.
42. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Разработка научных основ, моделирование и оптимизация технологии переработки горючих ископаемых.//Изв. Томского политех. Унив-та.-2000.-Т.303.-N1.-с.189-209
43. Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Жуланов К.М., Мельник Д.И., Москалева Ю.Ю. Системный анализ и прогнозирование промышленных технологий производства бензинов. Материалы научно–практической конференции, Томск, 2000 г. Том II, стр. 5–9.
44. А. В. Кравцов, Э.Д. Иванчина и др. Математическое моделирование процесса окислительной регенерации катализаторов риформинга. Труды первой Всероссийской научной Internet–конференции. Компьютерное и математическое моделирование в естественных и технических науках. – Тамбов: ТГУ, 2001г., Вып.1., с. 81–84. –ISBN 5–89016–007–9.
45. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. и др. Расчет на модели оптимальной активности катализатора в течение межрегенерационного цикла. Труды

первой Всероссийской научной Internet–конференции. Компьютерное и математическое моделирование в естественных и технических науках. – Тамбов: ТГУ, 2001г., Вып.1., с. 84–89. –ISBN 5–89016–007–9.

46. Рег. № 50200100172 в ВНТИЦ.-Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сгибнев А.В. Программа «OXICLOR». / Томский политехнический университет (ТПУ). – 4 с.; IBM PC; WINDOWS, Программа.

47. Рег. № 50200100170 в ВНТИЦ Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сгибнев А.В. Программа «КОКС». / Томский политехнический университет (ТПУ). – 3 с.; IBM PC; WINDOWS, Программа.

48. Рег. № 50200100173 в ВНТИЦ.- Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сгибнев А.В. Программа «SERA». / Томский политехнический университет (ТПУ). – 4 с.; IBM PC; WINDOWS, Программа.

49. Рег.№ 50200100171 в ВНТИЦ.- Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сгибнев А.В. Программа «REGENERATION». / Томский политехнический университет (ТПУ). – 4 с.; IBM PC; WINDOWS, Программа.

50.Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Дьяконова Л.В., Аверин С.Н. Компьютерное прогнозирование процесса каталитического риформинга бензиновых фракций.- Химическая технология топлив и масел, №6, 2001, с. 11.

51. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Крупеня Л.В., Галушин С.А. Ананина И.В. Математическое моделирование межмолекулярных взаимодействий при компаундировании высокооктановых товарных бензинов //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология (Межвузовский сборник научных трудов) – Иваново: Химико-технологический институт, 2002, том 45, вып. 3.- с.136-139.

52. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Баянова Т.Н. Оценка рабочего потенциала катализатора риформинга с использованием интеллектуальной компьютерной системы. Там же., с.139-141.

54. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Коломыцев Ю.Н., Крупеня Л.В. Компьютерный анализ промышленной установки каталитического риформинга Л-35-11/1000 ОАО «Сибнефть – Омский НПЗ». Сборник материалов международного форума «Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты», Санкт-Петербург, 2002, с.142.

55. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Аверин С.П., Галушин С.А. Снижение коксообразования на Pt-Re-катализаторах риформинга бензинов. Там же, с.142-143.

56. Варшавский О.М., Феркель Е.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Сравнительная оценка эффективности эксплуатации катализаторов риформинга при различных радиальных направлениях газосырьевого потока с использованием нестационарной математической модели. Там же, с.146-147.

Список обозначений:

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;
ХТС – химико-технологическая система;
О.Ч. – октановое число;
ИОЧ – октановое число по исследовательскому методу;
МОЧ – октановое число по моторному методу;
ИКС – интеллектуальная компьютерная система;
АПК – алюмоплатиновые катализаторы.