

На правах рукописи

ФАЛЕЕВ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА
БЕНЗИНОВ И НАПРАВЛЕНИЯ ПОТОКОВ В РЕАКТОРНОМ
БЛОКЕ С УЧЕТОМ СБАЛАНСИРОВАННОСТИ КИСЛОТНОЙ И
МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА**

05.17.08 – «Процессы и аппараты химических технологий»

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Томск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Иванчина Эмилия Дмитриевна

Официальные оппоненты: **Косинцев Виктор Иванович**,
доктор технических наук, профессор,
Национальный исследовательский
Томский политехнический
университет, профессор-консультант
кафедры общей химической технологии
Фетисова Вероника Александровна,
кандидат технических наук, инженер
отдела концептуального
проектирования и технико-
экономического анализа проектов ОАО
«ТомскНИПИнефть»

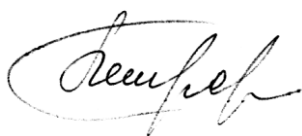
Ведущая организация: Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Институт
проблем переработки углеводородов
СО РАН

Защита диссертации состоится « 5 » июня 2013 г. в **14.00** часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Автореферат разослан « 26 » апреля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета Д 212.269.08



Петровская Т. С.

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

Процесс каталитического риформинга углеводородов занимают важное место в нефтеперерабатывающей промышленности. Каталитическим реформированием получают базовый компонент производства товарных бензинов – высокооктановый катализат, который затем направляют на компаундирование с другими потоками. При промышленной реализации процессов каталитического риформинга углеводородов возникает ряд проблем, связанных с бифункциональностью и дезактивацией катализаторов. Аппаратурное оформление реакторных устройств, спроектированных еще в середине 20 века без учета эксплуатационных свойств каталитических систем, способствуют быстрой потере катализатором активности. Поэтому актуальным сегодня является решение проблемы повышения ресурсоэффективности действующего реакторного оборудования процессов каталитического риформинга углеводородов. Решение этой задачи возможно с использованием метода математического моделирования, который в настоящее время является актуальным научным направлением в оптимизации режимов эксплуатации промышленных реакторов.

Ранее, при разработке математической модели процесса каталитического риформинга, была учтена реакционная способность углеводородов и их вклад в суммарный показатель качества конечного продукта – его октановое число. Исследования, проведенные далее в этом направлении сотрудниками кафедры Химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета, показали, что важнейшим условием оптимальной эксплуатации бифункциональных катализаторов риформинга является сбалансированность их кислотной и металлической активности. Хлорорганические соединения, подаваемые в реакторный блок, превращаясь в хлористый водород способствуют повышению селективности превращения углеводородов на поверхности и, тем самым увеличивают глубину переработки углеводородного сырья и октановое число продукта. Это определило актуальность разработки нового способа оптимизации режимов процесса каталитического риформинга и направления потоков в технологической схеме на основе учета обратимости адсорбции хлора на активной поверхности катализатора. Новая физико-химическая модель процесса позволят определять оптимальные технологические условия и углеводородный состав перерабатываемого сырья, обеспечивающие повышение эффективности за счет сбалансированности кислотной и металлической активности катализатора, т. е. осуществлять оптимизацию работы промышленного реактора при различных режимах его эксплуатации.

Работа выполнена в рамках госбюджетной НИР № 1.29.09 «Изучение химических процессов, фазообразования и модифицирования в системах с участием наноразмерных дискретных и пленочных структур» (этап «Разработка научно-методических основ построения кинетических моделей дезактивации нанокатализаторов»), основного направления научных исследований кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики, входящего в число основных направлений Томского политехнического университета «Разработка научных основ математического моделирования и оптимизация технологий

подготовки и переработки горючих ископаемых и получения энергетических топлив».

Цель и задачи работы

Цель работы заключается в оптимизации режимов и направления потоков в аппаратах технологической схемы процесса риформинга бензинов разработкой и внедрением физико-химической модели реакторного блока, учитывающей сбалансированность кислотной и металлической активности реакционной поверхности катализатора.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- оценка реакционной способности углеводородов процесса риформинга бензинов в зависимости от сбалансированности кислотной и металлической активности бифункциональных катализаторов;
- разработка физико-химической модели процесса риформинга, учитывающей сбалансированность кислотной и металлической активности катализатора, а также и нестационарность работы промышленного реактора риформинга, обусловленную дезактивацией коксогенными структурами (КГС), отравлением, старением катализатора, изменением расхода и углеводородного состава перерабатываемого сырья, влажности системы и температуры;
- программная реализация разработанной нестационарной кинетической модели реакторного блока, проверка адекватности разработанной модели реальному процессу;
- разработка методики расчета оптимального расхода хлора в реакторный блок в зависимости от температуры процесса, степени закоксованности катализатора, состава и влажности перерабатываемого сырья;
- разработка оптимальной структуры потоков в реакторном блоке для сбалансированной подачи хлорорганических соединений;
- установление кинетических закономерностей превращения углеводородов в реакторах риформинга и гидродепарафинизации, обоснование целесообразности вовлечения бензиновой фракции, образующейся в процессе гидродепарафинизации, в производство бензинов в процессе риформинга.
- снижение коксообразования в процессе гидрохлорирования;
- сокращение эксплуатационных затрат за счет регулирования кратности циркуляции водородсодержащего газа при изменении расхода и углеводородного состава перерабатываемого сырья.

Научная новизна

1. Установлено, что скорость превращения углеводородов в целевых и побочных реакциях зависит от сбалансированности металлической и кислотной активности катализатора, учет этого фактора в нестационарной физико – химической модели позволяет обеспечить оптимизацию режимов процесса риформинга бензинов.

2. Установлено, что решение многофакторной задачи оптимизации режимных параметров эксплуатации процесса с изменяющейся активностью катализатора вследствие коксообразования, изменения состава и расхода перерабатываемого сырья, влажности реакционной среды обеспечивается регулированием расхода хлорорганических соединений. При этом выявлен интервал изменения расхода хлорорганики в реакторный блок, который

составляет от 1 до 4 ppm в зависимости от содержания влаги в сырье, температуры и активности катализатора.

3. Установлено, что изменение направления потоков между аппаратами и вовлечение в переработку бензиновой фракции с процесса гидродепарафинизации, отличающейся высоким содержанием изоалканов до 40% и олефинов до 5%, позволит увеличить производительность установки Л-35-11/600 на 20%.

Практическая ценность

Разработана нестационарная кинетическая модель и на ее основе сертифицированная программа расчета технологических показателей промышленного процесса риформинга бензинов, позволяющая проводить прогнозный расчет работы реактора при различных режимах подачи хлорорганических соединений, влажности системы, активности катализатора и состава перерабатываемого сырья, внедрена и используется на ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» (г. Кириши Ленинградской области). Имеется акт о внедрении.

Внедрение модели на промышленной установке позволило определить технологические условия процесса гидрохлорирования катализатора риформинга, которые обеспечивают гидрирование неграфитизированного кокса, что снижает коксообразование на активной поверхности катализатора на 3-4% мас.

Сертифицированная программа расчета технологических показателей промышленного процесса риформинга бензинов используется на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Национального исследовательского Томского политехнического университета в учебном процессе при проведении лабораторных работ по дисциплине «Системный анализ химико-технологических процессов», «Компьютерные моделирующие системы в химической технологии», курсового и дипломного проектирования по направлению 240100 «Химическая технология и биотехнология».

На защиту выносятся:

1. Физико-химическая модель процесса каталитического риформинга бензинов, учитывающая нестационарность процесса, обусловленную изменением углеводородного состава перерабатываемого сырья, дезактивацией катализатора коксогенными структурами, а также изменением соотношения вода/хлороводород, влажности и температуры в реакционной зоне.

2. Методика расчета оптимальной подачи хлорорганических соединений в реакторный блок в зависимости от активности катализатора, влажности, температуры процесса и состава перерабатываемого сырья.

3. Структура потоков в реакторном блоке, обеспечивающая поддержание оптимального соотношения вода/хлороводород в процессе риформинга бензинов.

4. Результаты оптимизационных расчетов работы реакторного блока риформинга, позволяющие повысить ресурсоэффективность процесса за счет вовлечения дополнительного сырья, снижения коксообразования в процессе гидрохлорирования и сократить эксплуатационные затраты за счет регулирования кратности циркуляции водородсодержащего газа.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены на Международном Форуме ТЭК - Санкт-Петербург (Санкт-Петербург 2009, 2010г.г.), на Международная научно-практическая конференции «Нефтегазопереработка – 2009» (Уфа 2009г.), на «IV Всероссийская конференция по химической технологии» с международным участием (Москва 2012), на Международной научно-практической конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Самара 2009г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 работ, в том числе 8 в журналах из списка ВАК, получено свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ, имеется акт о внедрении в ООО «КИНЕФ».

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, приложения, списка используемой литературы из 102 наименований. Работа изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 25 рисунков, 22 таблицы.

Содержание работы

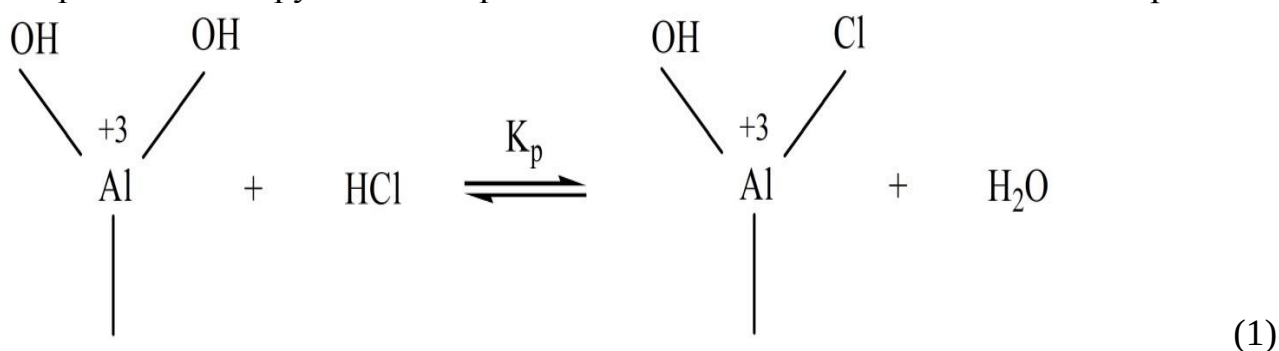
Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи исследования, раскрыта научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе проведен аналитический обзор современного состояния нефтехимической отрасли и перспектив ее развития. Показано, что в связи с ужесточением экологических требований на качество товарных бензинов, отечественным предприятиям необходимо наращивать производственные мощности и проводить комплексную оптимизацию работы действующего производственного оборудования. Это определяет актуальность выполнения многочисленных исследований по поиску новых конструкций аппаратов, совершенствованию катализаторов и разработке технологических моделирующих систем для проведения оптимизационных и прогнозных расчетов работы каталитических реакторов при изменении технологических параметров. Подробно рассмотрены особенности промышленных процессов и технологий реформирования углеводородов бензиновой фракции, показаны пути совершенствования конструкций реакторных устройств и режимов их работы. Отмечено, что в настоящее время для решения проблем повышения ресурсоэффективности действующих производств нефтепереработки и нефтехимии эффективно используется метод математического моделирования, позволяющие проводить мониторинг и прогнозирование работы установок при изменении технологических параметров. Основное требование, предъявляемое к таким моделям, – это их адекватность реальному процессу, что обуславливает объективную необходимость детального учета физико-химических закономерностей протекающих реакций и изменение активности катализатора.

Вторая глава посвящена разработке нестационарной кинетической модели процесса каталитического риформинга бензинов, учитывающей соотношение вода/хлороводород в реакционной зоне, и методики расчета оптимальной подачи хлорорганических соединений в реакторный блок в зависимости от активности катализатора, влажности, температуры процесса и состава перерабатываемого сырья. Показано, что эффективность процесса может быть повышена за счет

оптимизации технологического режима за счет поддержания оптимальной активности катализатора в ходе его эксплуатации. Основными управляющими параметрами, с помощью которых можно влиять на активность катализатора во время сырьевого цикла, являются температура и количество подаваемого в реакторный блок хлорорганического соединения. Анализ экспериментальных данных показал, что хлор, адсорбируясь на поверхности катализатора, повышает активность его кислотных центров, что способствует увеличению скорости как целевых, так и побочных реакций риформинга. При этом существует некоторое оптимальное количество хлора на поверхности катализатора, которое зависит от состава перерабатываемого сырья, активности катализатора и технологических условий, при котором достигается наибольшая селективность процесса превращения углеводородов в конечный продукт. Количество хлора на поверхности катализатора определяется термодинамическим равновесием процесса хемосорбции атомов хлора и зависит от мольного соотношения воды и хлороводорода в реакционной зоне, от температуры в слое катализатора, а также от степени дезактивации каталитической поверхности в следствие коксообразования, отравления и старения. Для повышения ресурсоэффективности реакторов риформинга необходима методика для расчета количества подаваемого хлора в реакторы риформинга в течение сырьевого цикла с учетом как непостоянства состава углеводородного сырья, так и изменения активности катализатора.

Выявленные в ходе проведения исследований закономерности превращения углеводородов в реакторах риформинга показывают, что увеличение активности кислотных центров катализатора происходит в результате замещения гидроксильных групп на поверхности оксида алюминия на анионы хлора.



Опыт промышленной эксплуатации установок риформинга показал, что недостаток хлора приводит к снижению активности катализатора в важных реакциях изомеризации алканов, что негативно сказывается на качестве производимого riformата. Потеря хлора с поверхности катализатора приводит также к ускорению процесса дезактивации платиновых центров, а значит и к потере каталитической активности в реакциях дегидроциклизации парафинов и снижению селективности процесса. Наоборот, чрезмерное количество хлора может привести к увеличению кислотной активности катализатора и, как следствие, ускорению реакции гидрокрекинга парафинов, что будет вызывать снижение селективности процесса, увеличение доли легких углеводородов (метана и этана) в циркулирующем водородсодержащем газе (ВСГ) и повышенный расход водорода. Для полиметаллических катализаторов

риформинга оптимальным является содержание хлора в интервале 0,9-1,1 % мас. Оптимальное содержание хлора на катализаторе обеспечивает максимальную селективность процесса. При этом стоит отметить, что как недостаток, так и избыток хлора приводят к снижению выхода стабильного катализата. Согласно приведенному уравнению химической реакции (1), хлорирование катализатора является обратимым процессом, равновесие которого будет определяться отношением парциальных давлений газообразных компонентов в системе. Константа равновесия выражается через мольные доли компонентов.

В результате взаимодействия хлороводорода, содержащегося в реакционном объеме, с гидроксильными группами на поверхности катализатора происходит замена последних на хлорид-анион с образованием прочных ковалентных связей между поверхностными атомами алюминия и хлором. Данный процесс может быть рассмотрен как хемосорбция атомов хлора на поверхности катализатора. Количество хлора, накопленного на поверхности катализатора, можно рассчитать по уравнению:

$$C(Cl) = \frac{A_{\max} K_p \frac{1}{M}}{1 + K_p \frac{1}{M}} \quad (2)$$

где $C(Cl)$ – количество поверхностного хлора; $A_{\max}$ – общее количество активных центров на поверхности катализатора; K_p – константа равновесия химической реакции; M – мольное соотношение воды и хлороводорода в реакционном объеме. После несложных алгебраических преобразований данное уравнение приведено к следующему виду:

$$C(Cl) = \frac{A_{\max} K_p}{M + K_p} \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что количество поверхностного хлора обратно зависит от соотношения воды и хлороводорода в системе. Изменяя расход хлорорганических соединений и воды, можно регулировать содержание хлора на поверхности катализатора. Кроме этого, количество хлора будет зависеть от температуры процесса, которая влияет на значение константы равновесия химической реакции. Температура процесса и мольное соотношение $H_2O:HCl$ являются основными управляющими параметрами, изменением которых можно воздействовать на активность катализатора.

Константу равновесия можно оценить по термодинамическим параметрам компонентов, участвующих в реакции

$$K_p = e^{-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} = e^{\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}} \quad (4)$$

С использованием справочных данных выполнена оценка термодинамических параметров (Таблица 1) и получена зависимость константы равновесия от температуры:

$$K_p = e^{4,78 - \frac{4790}{T}} \quad (5)$$

Таблица 1.

*Термодинамические параметры компонентов реакции хлорирования
катализатора риформинга*

Вещество	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
H_2O	-93,9	214,5
HCl	-246,8	222,1
$Al-OH \longrightarrow Al-Cl$	192,7	32,2

Дальнейшие исследования по влиянию изменения теплового эффекта хемосорбции хлороводорода на выход продукта показали, что изменение энтальпии активных центров в процессе замещения гидроксильной группы на атомы хлора зависит от энергии связи между атомами на поверхности катализатора. Поверхность катализатора является неоднородной вследствие коксообразования и, поэтому, можно предположить наличие на его поверхности активных центров с разной энергией связи между гидроксильной группой и алюминием. В этом случае замещаться на атомы хлора будут в первую очередь гидроксильные группы, наименее прочно связанные с алюминием, а значит и тепловой эффект такой реакции будет ниже, чем ожидается из расчетов. Сравнение расчетного и фактического выхода продукта показали, что в зависимости от объема переработанного сырья и коксонакопления на катализаторе тепловой эффект адсорбции хлороводорода оказался несколько ниже, чем теоретический из таблицы 1.

$$K_p = e^{4,78 - \frac{3680}{T}} \quad (6)$$

С использованием данного выражения рассчитаны значения константы равновесия в рабочем интервале температур установки Л-35-11/600 (Таблица 2).

Таблица 2.

Зависимость константы равновесия реакции хлорирования катализатора от температуры

Дата	Средняя температура в 1 реакторе, °C	K_p	Средняя температура в 3 реакторе, °C	K_p
14.01.2010	452	0,74	479	0,89
18.02.2010	455	0,76	483	0,91
18.03.2010	452	0,74	480	0,90
23.04.2010	455	0,76	481	0,90
21.05.2010	458	0,78	486	0,93
19.06.2010	463	0,80	491	0,96
24.07.2010	467	0,83	496	0,99
22.08.2010	471	0,84	499	1,01

Дальнейшие исследования показали, что при повышенном содержании хлора на катализаторе наблюдается увеличение выхода ароматических углеводородов, однако уменьшается выход риформата более, чем на 1,5 %мас.

При этом скорости химических реакций углеводородов будут зависеть от концентрации хлоридов на активной поверхности катализатора:

$$W_i = \sum_j K_{ij} \cdot C_i \cdot \underbrace{f(f_1, f_2, f_3)}_{a_j};$$

$$f_1 = \frac{D_{стар}}{D_0}; \quad f_2 = \frac{F_{кокс}}{F_0}; \quad f_3 = \frac{C_{H_2O}^0 \cdot C_{H_2O}}{C_{HCl} \cdot C_{HCl}^0}$$

где $D_{стар}$, D_0 – активная поверхность дезактивированного в результате старения и свежего катализатора;

$F_{кокс}$, F_0 – активная поверхность закоксованного и свежего катализатора;

$\frac{C_{H_2O}}{C_{HCl}}$ – мольное отношение вода / хлороводород.

Таблица 3

Влияние содержания хлора на катализаторе на качество риформата

Содержание хлора, % мас.	0,94	1	1,04
Степень изомеризации сырья, %мас.	50	51	52
Степень ароматизации сырья, %мас.	2,0	2,74	3,15
Выход риформата, % мас.	87,48	89,1	88,88
Выход водорода, % мас.	1,85	1,88	1,89
Переработанное сырьё, т.	260000		
Число крекинга, отн.ед.	2,3		
Содержание водорода, % об.	85,5		
Температура входа, °С	483		
Расход сырья м3/ч	60		
Парафины/(Нафтен+Аром. углев.) в сырье, отн. ед.	1,32		
Кратность циркуляции ВСГ, нм3/м3	1333,3		
н-Пар/и-Пар сырьё, отн. ед.	0,95		

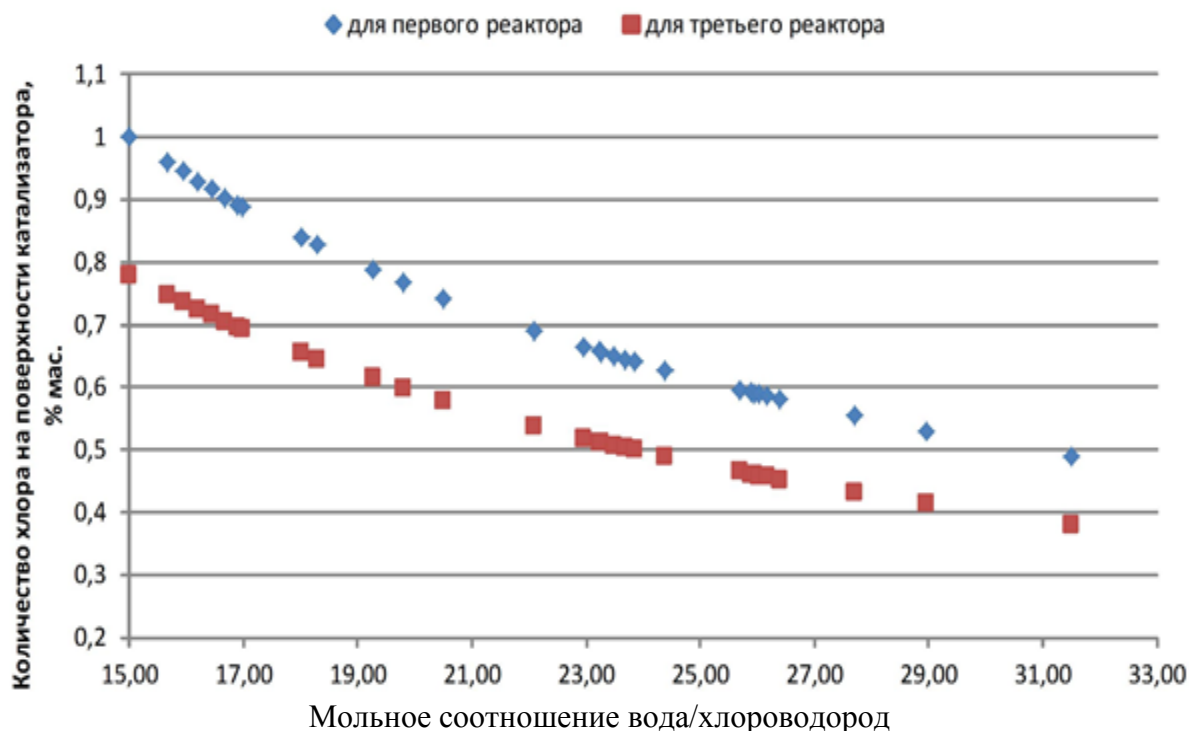


Рисунок. 1. Количество хлора на поверхности катализатора, %мас.

Из приведенных расчетов следует, что подача хлорорганического соединения в первый по ходу реактор риформинга (рисунок 1.) согласно схемы установки до реконструкции приводит к дефициту хлора на поверхности катализатора в реакторе третьей ступени риформирования. При оптимальном количестве адсорбированного хлора в пределе 0,9-1,1 % мас. в третьем реакторе мы имеем лишь 0,8% мас., что приводит к снижению селективности и стабильности работы Pt-Re катализатора. Это в свою очередь будет сказываться как на октановом числе, так и на выходе продукта процесса риформинга – стабильного катализата. Согласно полученным результатам, недостаток хлора на поверхности катализатора приводит к снижению октанового числа катализата на один пункт по исследовательскому методу. Один из вариантов оптимизации конструкции реакторов процесса риформинга - осуществлять подачу хлорорганического реагента не в первый, а в третий реактор процесса риформинга, как показано на рисунке 2.

Регулируя влажность циркулирующего ВСГ и поддерживая необходимое значение мольного отношения $H_2O:HCl$, изменением подачи хлорорганического соединения в зону реакции, можно регулировать содержание хлора на катализаторе непосредственно в условиях его эксплуатации. При условии сбалансированности кислотной и металлической активности можно достичь наиболее высокой селективности и стабильности работы катализатора. Влажность реакционной среды регулируется в процессе отпарки гидрогенизата в отпарной колонне блока гидроочистки. Нарушения в режиме работы колонны без регулирования расхода хлора может привести к полной дезактивации катализатора вследствие вымывания с его поверхности хлора.

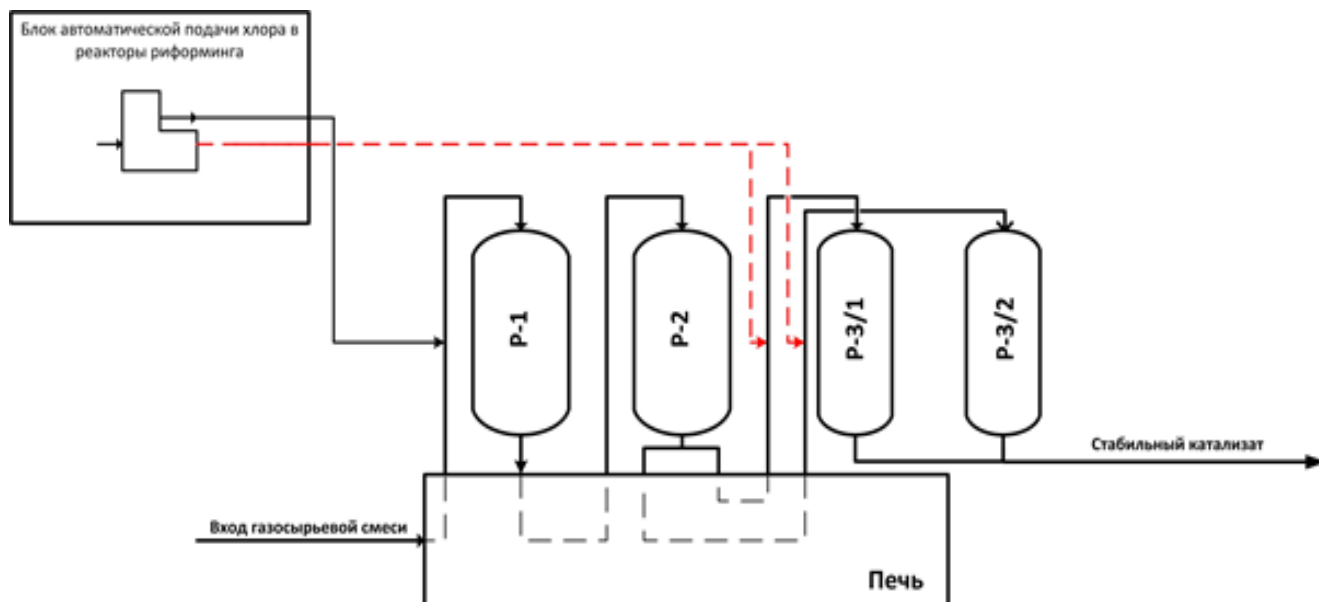


Рисунок. 2. Схема подачи хлора в реакторы риформинга на установке Л-35-11/600

P-1 реактор первой ступени риформинга. P-2 реактор второй ступени риформинга. P-3/1,2 реактора третьей ступени риформинга.

Установлено, что для поддержания сбалансированности кислотной и металлической активности необходимо проводить непрерывную подачу хлора в реакционную зону. В окислительной среде в процессе оксихлорирования хлор способствует формированию промежуточного активированного комплекса $Pt_n^{\sigma}Cl_xO_yL_z$, а в восстановительной среде в сырьевых циклах хлор способствует работе на оптимальной активности что обеспечивает гидрирование промежуточных продуктов уплотнения (аморфный кокс) до углеводородов и удаление их с поверхности катализатора. С использованием стандартной формулы (7) для расчета мольного соотношения воды и хлороводорода определено необходимое количество хлора, которое нужно дополнительно подавать в реакторы для оптимальной работы катализатора. Исходные данные и результаты расчета представлены в таблице 4.

$$M = \frac{x_{H_2O}}{x_{HCl}} \quad (7)$$

Полученные данные скорректированы с учетом старения поверхности катализатора и снижения его активности в результате отложения коксогенных структур (табл.4) и говорят о том, что подача хлора в реакционную зону риформинга на протяжении шестого сырьевого цикла не всегда являлась оптимальной. Как следствие, происходило снижение активности катализатора (рис.3) по сравнению с оптимальной подачей, что обуславливает потерю в выходе продукта.

Таблица 4.

Подача хлора в реакторный блок установки Л-35-11/600 в шестом сырьевом цикле

Дата	Влажность ВСГ, мг/кг	Подача хлора, мг/кг	$T_{вх.}, ^\circ C$	M	Подача хлора, мг/кг с учетом кокса	Подача хлора, мг/кг с учетом старения	Выход факт., %мас.	Выход расч., %мас.
01.01.2011	23,3	1,0	484	21,7	1,0	1,2	82,4	83,6
03.02.2011	22,5	1,0	485	21,3	1,0	1,3	82,7	84,1
10.03.2011	24,9	1,0	485	22,4	1,0	1,3	82,3	84,2
13.04.2011	21,4	1,0	483	21,9	0,9	1,1	82,3	83,5
14.05.2011	23,8	1,0	485	21,9	1,0	1,3	82,8	84,2
30.05.2011	21,6	1,0	485	22,0	0,9	1,1	82,3	83,6
14.06.2011	20,6	1,0	490	22,9	0,8	1,0	82,5	82,5
10.07.2011	18,6	1,0	487	22,4	0,8	1,0	83,1	83,1
06.08.2011	19,4	1,0	486	22,2	0,8	1,0	82,9	82,9

M - мольное соотношение вода/хлороводород.

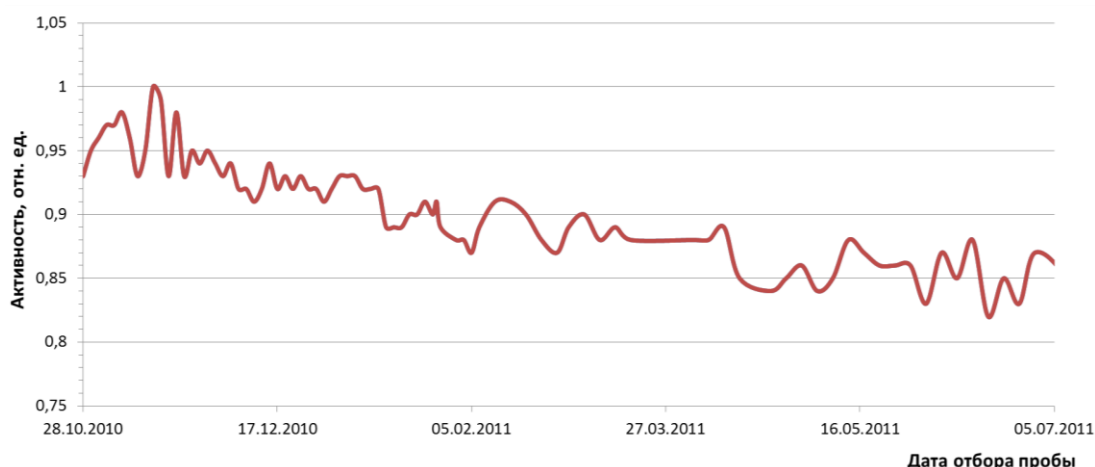


Рисунок 3. Изменение активности катализатора установки Л-35-11/600 в шестом сырьевом цикле

Выше изложенные исследования показали возможность комплексного решения задачи оптимизации подачи хлорорганических соединений в реакторы установки Л-35-11/600 прежде всего за счет воздействия на основные управляющие параметры процесса – температуру и мольное соотношение вода/хлороводород пары. Полученные зависимости количества хлора на поверхности катализатора (табл.2 и рис.1) от температуры говорят о необходимости подачи его в третий реактор риформинга, где будет обеспечиваться наиболее полное протекание реакции хлорирования Pt-Re катализатора. В результате предложена нестационарная физико-химическая модель, представляющая собой систему уравнений материального и теплового балансов:

$$\begin{cases} G \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^n a_j w_j \\ G \frac{\partial T}{\partial z} + G \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{\sum_{j=1}^n (\Delta H_j a_j w_j)}{C_p \cdot \rho} \end{cases} \quad (8)$$

C_i – концентрация i -го углеводорода, моль/м³; V – объем катализатора, м³; a – коэффициент дезактивации; w_j – скорость j -й реакции, моль/(м³·с); G – расход сырья, м³/ч; z – суммарный объем переработанного сырья, м³, n – количество реакций; T – температура процесса, К; ΔH_j – тепловой эффект реакции, Дж/моль; C_p – теплоемкость смеси, Дж/(кг·К); ρ – плотность смеси, кг/м³.

Проверка модели (8) на адекватность с использованием экспериментальных данных с установки показала, что она может быть использована для выполнения оптимизационных расчетов, поскольку ее погрешность не превышает погрешности экспериментальных данных

Разработка нестационарной физико-химической модели учитывающей закономерности превращения углеводородов на бифункциональных катализаторах, дает возможность решить производственные задачи, связанные с понижением энергопотребления за счет снижения кратности циркуляции водородсодержащего газа, изменения схемы потоков стабильного бензина процесса гидродепарафинизации и определения оптимальных параметров процесса гидрохлорирования.

В третьей главе с использованием разработанной математической модели рассмотрены вопросы повышения ресурсоэффективности процесса каталитического риформинга бензинов за счет изменения кратности циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ) (рис. 5).

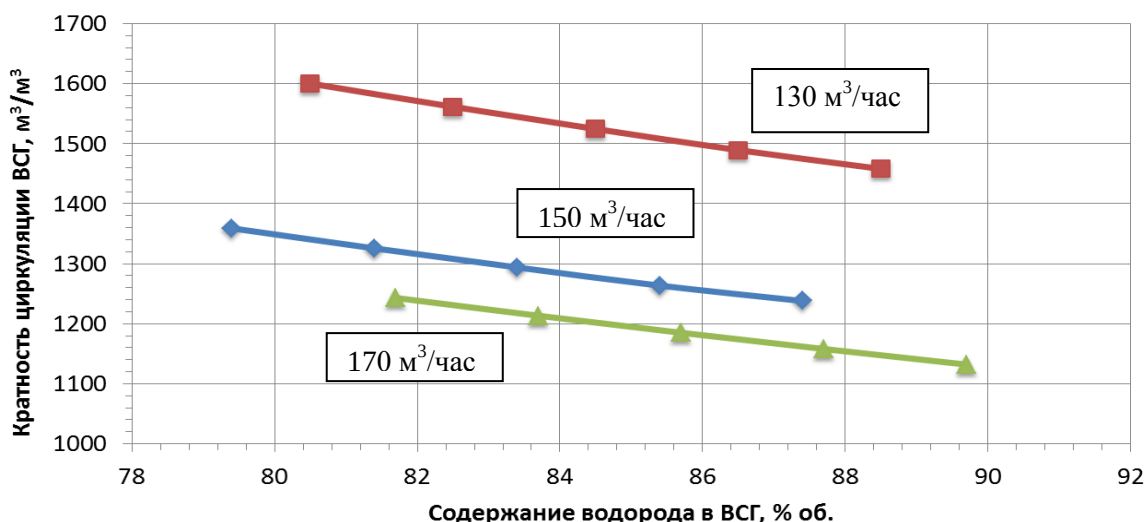


Рисунок 5. Изменение кратности циркуляции ВСГ при изменении концентрации водорода и расхода сырья

В течение сырьевого цикла по мере уменьшения содержания водорода рекомендуется подавать ВСГ увеличивающимися порциями для проведения

процесса риформинга на уровне максимально близким к оптимальному.

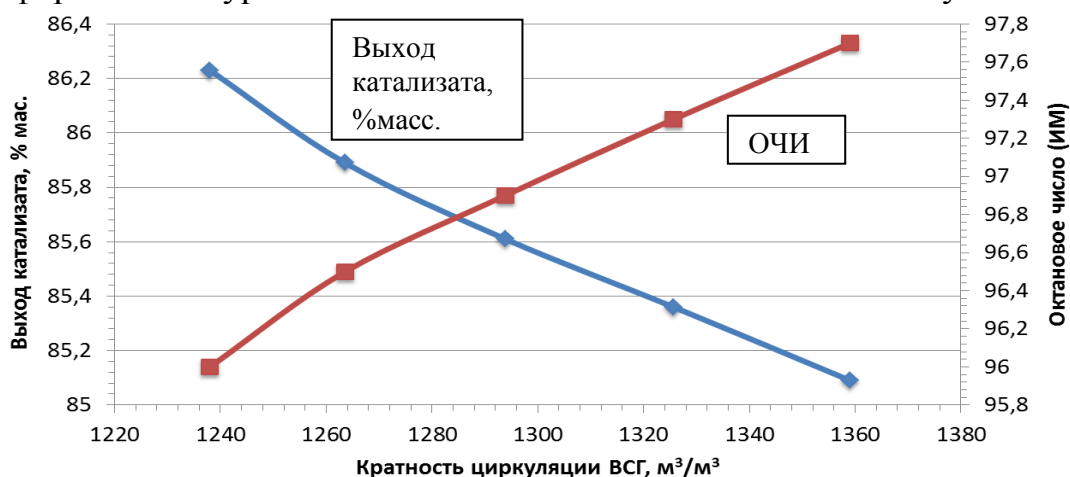


Рисунок 6. Определение оптимальной кратности циркуляции ВСГ

Увеличение кратности ВСГ приводит к потерям в выходе октанотонн целевой продукции (рис. 6), а также к повышению октанового числа катализата вследствие увеличения доли реакций гидрокрекинга. При увеличении октанового числа, рекомендуется снижать температуру ввода сырья в реактор. Это уменьшает скорость реакций гидрокрекинга, а также способствует улучшению стабильности работы Pt-Re катализаторов и увеличению длительности сырьевого цикла. Оптимальное количество водорода в системе обеспечивает протекание реакций гидрирования непредельных промежуточных продуктов уплотнения и, как следствие, снижение коксообразования.

Четвертая глава посвящена решению проблемы повышения ресурсоэффективности промышленного процесса риформинга бензинов с использованием разработанной математической модели расширением сырьевого парка. Установка гидродепарафинизации, введенная в эксплуатацию в ООО «КИНЕФ», смеси атмосферного газойля с бензином висбрекинга предназначена для увеличения объема производства экологически чистого летнего и зимнего дизельного топлива со сверхнизким содержанием серы и полиароматических углеводородов, соответствующего требованиям Европейских стандартов к дизельным топливам ЕН 590: 2004 (ГОСТ Р 52368 - 2005 г.). Установка Л-24-10/2000 позволяет вовлекать в производство дизельных топлив атмосферный газойль и облагораживать бензин висбрекинга, что дает возможность получать дополнительный объем сырья для установок каталитического риформинга и изомеризации. В результате процесса получают дизельные фракции, бензин и углеводородный газ. Углеводородный состав этой фракции значительно отличается от состава прямогонных бензинов, ранее используемых на установке риформинга повышенным содержанием олефинов и изоалканов.

С целью обоснования целесообразности использования стабильного бензина с установки Л-24-10/2000 в качестве сырья установки риформинга Л-35-11/600 на математической модели были проведены расчеты и получены результаты, представленные в таблице. 5.

Данные, представленные в таблице 6, подтверждают, что замена сырья на установке каталитического риформинга благоприятно скажется на основных показателях качества выпускаемой продукции, а именно: выход риформата

составит 82,71 октанотонны; октановое число составит – 97,6. При этом ресурсоэффективность установки повышается на 20% за счет увеличения нагрузки по сырью. Выполненные исследования показали, что замены сырья на установке каталитического риформинга Л-35-11-600 положительно сказывается на выходе высокооктанового катализата.

Таблица 5.

Технологические параметры для расчета на модели

Объем переработанного сырья, т.	1354,5
Расход ВСГ, нм ³ /ч	100000
Влажность ВСГ, мг/кг	22,3
Сера в гидрогенизате, мг/кг	0,20
Раход сырья, м ³ /ч	75
Давление в реакторе Р-2, МПа	2,2
Температура в реакторе Р-2, °С	484
Давление в реакторе Р-3, МПа	2,1
Температура в реакторе Р-3, °С	484
Давление в реакторах Р-4/1,2, МПа	2,0
Температура в реакторе Р-4/1,2, °С	483

Таблица 6.

Результаты расчета на модели процесса риформинга

Дата отбора	15.11.2010	16.01.2011	15.02.2011	15.04.2011	Новое сырьё
Активность катализатора, отн. ед.	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91
Перераб. сырьё, т.	1355	1355	1355	1355	1355
Содержание водорода, %об.	84,1	84,1	84,1	84,1	84,1
Выход водорода, %мас. на сырье	1,74	1,82	1,82	1,85	1,82
Температура входа, °С	484	484	484	484	484
Расход сырья м ³ /ч	75	75	75	75	75
Пар/(Нафт+Аром), в сырье, отн. ед.	1,25	1,13	1,12	1,28	1,36
н-Пар/и-Пар в сырье, отн. ед.	1,08	1,06	1,06	1,1	0,98
Кратность циркуляции, нм3/м3	1333,3	1333,3	1333,3	1333,3	1333,3
Степень изомеризации, %масс	48	46	46	48	40
Степень ароматизации, %мас.	16,51	13,87	13,87	21,92	22,8
Ароматика, %мас.	59,5	60,48	60,48	61,43	60,72
Октановое число, о.ч.и.	96,6	97,2	97,3	97,7	97,6
МЦП в катал., % масс	0,36	0,39	0,4	0,44	0,48
Выход риформата	82,23	83,01	83,01	82,61	82,71

В пятой главе рассмотрены вопросы оптимизации работы реакторного блока риформинга снижением коксонакопления на поверхности катализатора при работе на оптимальной активности. Исследования показали, что высокая устойчивость целевых продуктов – ароматических углеводородов – в условиях

каталитического риформинга является теоретическим обоснованием выбора данного критерия за показатель уровня активности. С ростом концентрации кокса активность в дегидрировании циклогексанов и число поверхностных атомов Pt снижаются. Это подтверждает возможность использования реакции дегидрирования $\text{Na} - \text{Ar}$ в качестве теста на дезактивацию Pt центров. При дезактивации кислотных центров носителя одновременно изменяются скорости изомеризации, циклизации и гидрокрекинга. Дезактивация Pt центров слабо влияет на скорость изомеризации. В то же время падение скорости дегидроциклизации при одинаковой концентрации кокса заметно выше, чем падение скорости дезактивации реакций изомеризации и поэтому не может быть объяснено только дезактивацией кислотных центров. Снижение скоростей реакций дегидроциклизации есть результат комплексного влияния дезактивации Pt и кислотных центров. Соотношение н-Р/и-Р практически не изменяется при одинаковой общей активности катализатора. Степень превращения циклопентанов также практически не изменяется при одинаковой активности катализатора. При дезактивации катализатора коксовыми отложениями происходит снижение и металлической и кислотной функций катализатора, в то время как воднохлорный баланс в зоне катализа обеспечивает оптимальную кислотную активность катализатора. Стационарная или оптимальная активность катализатора соответствует условиям термодинамического равновесия реакции коксообразование – гидрирование. В этом случае концентрация кокса не увеличивается на металле, а его рост происходит на поверхности носителя и имеет место максимальная селективность катализатора. Образование кокса из углеводородов предопределено термодинамически. Термодинамические расчеты указывают на общую направленность превращения углеводородов в сторону образования графитообразных структур. Кинетика превращения углеводородов, которая определяется технологическим режимом и активностью катализатора, сдвигает равновесие в сторону гидрирования промежуточных продуктов уплотнения и образования жидких углеводородов.

Реакции ароматизации углеводородов связаны с реакциями коксообразования конкурентно.

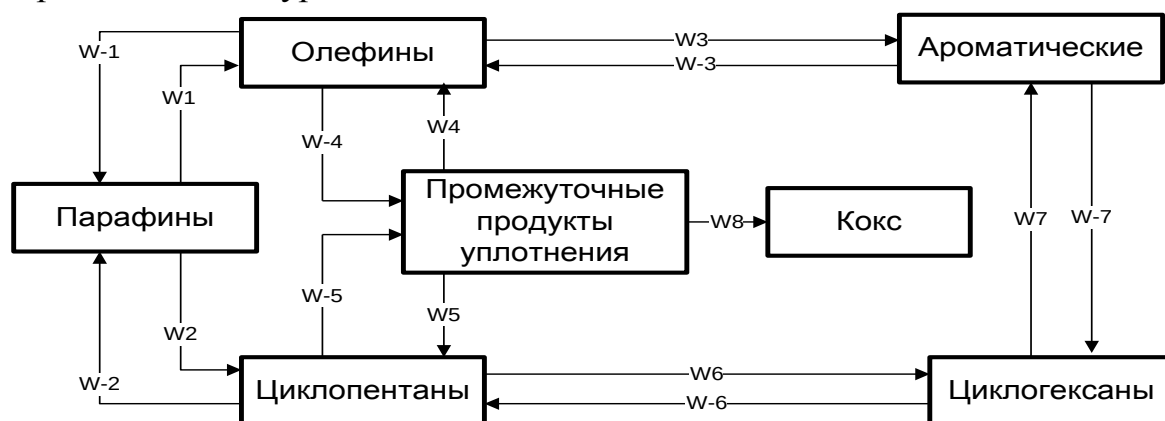


Рисунок 7 – Реакции превращения углеводородов в процессе риформинга бензинов.

Все приведенные на схеме реакции являются обратимыми, кроме стадии W_8 (рис.7), которая и приводит к образованию графитообразного кокса. Снижение коксообразования возможно двумя путями.

1. Увеличение W_3/W_4 и W_6/W_5
2. Уменьшение W_8 .

При этом порядок целевых реакций ниже порядка реакций коксообразования, что позволяет с помощью регулирования активности катализатора сохранить равновесие реакций полимеризация – гидрирование, что предупреждает графитацию кокса и закупорку пор катализатора, т. к. графитообразный кокс в порах может быть удален только окислительной регенерацией. Условия равновесия реакций поликонденсация – гидрирование складываются из условий равновесия реакций W_3-W_{-3} , W_4-W_{-4} и W_5-W_{-5} . Единственным интегральным показателем этого равновесия является уровень активности катализатора. Уровень активности определяется как химическим составом (отношение Pt/Re), так и реакционной поверхностью. Этот показатель изменяется в течение межрегенерационного цикла. По его значению можно прогнозировать срок регенерации. При $a < a_{\text{опт}}$ из углеводородов образуется кокс в виде углеродных нитей, который гидрируется до углеводородов. При $a = a_{\text{опт}}$ идет образование двумерных полярных частиц, которые при дальнейшем возрастании активности постепенно полимеризуются. Такая структура образования кокса обусловлена термодинамическим равновесием реакции полимеризации. При повышении температуры или снижении нагрузки по сырью происходит десорбция углеродистых отложений в газовую фазу ($a > a_{\text{опт}}$), где может происходить их дальнейшая полимеризация в трехмерные структуры. На поверхности катализатора кокс деполимеризуется, что приводит к образованию алкилароматических соединений. Условия деполимеризации определяются углеводородным составом сырья, технологическим режимом работы установки и активностью катализатора. Для восстановления активности катализатора и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения на катализаторе риформинга установки Л-35-11/600 расчетами на модели установлены технологические условия проведения процесса гидрохлорирования. При этом сдвиг термодинамического равновесия в реакции коксообразования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения обусловлен изменением условий протекания реакций и повышением концентрации водорода в водородсодержащем газе. Рабочие и установленные параметры процесса гидрохлорирования блока риформинга приведены в таблице 7.

В режиме гидрохлорирования осуществляется снижение температуры и повышение давления в реакторах риформинга. Установлены следующие значения параметров технологического режима: $T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 3,0\text{ МПа}$.

При этом концентрация водорода увеличилась до 93 % об. Тем самым были обеспечены термодинамические условия гидрирования неграфитизированного кокса с 5,09 до 3,2 %мас. и перевод катализата в линию А-76.

При этом катализат имел ярко желтый цвет, что экспериментально подтверждает протекание реакций деполимеризации.

Таблица 7.

Результаты расчета на модели процесса гидрохлорирования

Дата отбора	03.09.2012	04.09.2012	17.09.2012	12.10.2012
Активность катализатора, отн. ед.	0,58	0,6	0,57	0,37
Объем переработанного сырья, т.	816000	817100	831400	856685
Содержание водорода, % об.	93,1	76,9	75,1	83,6
Выход водорода, %мас. на сырье	0,6	1,8	1,93	2,42
Температура входа, °С	420	498	511	507
Расход сырья м3/ч	60	60	106,4	69,9
Пар/(Нафт+Аром), отн. ед.	1,6	1,5	1,6	1,19
н-Пар/и-Пар в сырье, отн. ед.	1,28	1	1,29	0,74
Кратность циркуляции, нм ³ / м ³	1130	1554	1130,8	1311,4
Степень изомеризации, %мас.	44	34	51	39
Степень ароматизации, %мас.	1,48	23,65	24,26	13,33
Ароматика, %мас.	24	56,73	56,29	57,4
Кокс, % мас.	3,2	5,09	5,19	5,21
Октановое число о.ч.и.	76	95,3	91,1	91,8
Выход риформата, % мас.	95	82,08	83,82	86,61

Также при снижении температур по реакторам риформинга наблюдалось снижение влажности, концентрации HCl, H₂S. Данный эффект говорит о том что происходило поглощение этих веществ поверхностью катализатора. Основные параметры блока риформинга после проведения операции гидрохлорирования приведены в табл. 8.

В итоге проведения операции гидрохлорирования катализатора риформинга установки Л-35-11/600 был получен положительный эффект, что подтверждается получением анализа по октановому числу в 95,0 п.

Таблица 8.

Сравнение режимов работы блока риформинга при проведении процесса гидрохлорирования.

Параметры режима	до гидрохлорирования	после гидрохлорирования
Твхода Р-2, °С	498	497
Твхода Р-3, °С	495	495
Твхода Р-4/1, 2 °С	493	493
ΔТ Р-2, °С	55	56
Т Р-3, °С	20	21
ΔТ Р-4/1, °С	7	9
ΔТ Р-4/2, °С	7	8
Загрузка установки, м ³ /ч	65	60
Кратность циркуляции, нм ³ / м ³	1554	1667
Рвхода Р-2, МПа	2,6	21,5
Октановое число, о.ч.и.	93,8	95,0
Концентрация Н ₂ , % об.	76,5	76,9
Расход HCl, мг/кг	3,0	—

Полученные данные (табл. 8) показывают, что процесс гидрохлорирования позволяет без остановки производства выпуска продукции выполнять частичное

восстановление активности катализатора. До проведения процесса гидрохлорирования качества продукта имело отклонение от необходимых показателей, в результате гидрирования непредельных продуктов уплотнения, активность катализатора увеличилась и был получен продукт соответствующий необходимым показателям качества.

Выводы

1. Изменение направлений потоков в реакторном блоке обеспечивает оптимизацию режимов процесса риформинга бензинов учетом при моделировании кинетических закономерностей превращения углеводородов на поверхности бифункциональных Pt-катализаторов (нестационарность работы катализатора при отложении на его поверхности коксогенных структур и изменение кислотной активности при колебании химического состава и расхода перерабатываемого сырья, влажности и температуры реакционной среды).
2. Критерием сбалансированности кислотной и металлической активности катализатора является рассчитываемая, с использованием нестационарной физико-химической модели относительная активность катализатора, которая может изменяться в интервале $0,5 \div 1,0$ в зависимости от объема и углеводородного состава переработанного и сырья и технологического режима работы реактора (температура, давление, скорость подачи сырья).
3. Разработанная и программно реализованная методика подачи хлорорганических соединений в реакторный блок обеспечивает повышение селективности целевых реакций ароматизации на 1,5-2% за счет регулирования расхода подаваемого хлора.
4. Оптимизация направления потоков в реакторном блоке и подача хлорорганического реагента в последний по ходу реактор обеспечивает сбалансированность кислотной и металлической активности при условии поддержания необходимого значения мольного отношения $H_2O:HCl$ в условиях его эксплуатации.
5. Для достижения сбалансированности кислотной и металлической активности катализатора интервал расхода хлорорганических соединений может составлять 1,0-4,0 мг/кг в зависимости от влажности системы, расхода и углеводородного состава перерабатываемого сырья, активности катализатора и технологических режимов работы установки.
6. Результаты мониторинга установки Л-35-11/600 с применением и программно реализованной математической модели в качестве начальных данных использует технологические параметры ведения процесса и компонентный состав сырья позволяет регулировать кратность циркуляции в интервале $1000-1400 \text{ м}^3/\text{м}^3$ для обеспечения оптимальных условий протекания реакции гидрирования промежуточных продуктов уплотнения.
7. Технико-экономическая оценка реконструкции установки Л-35-11/600 для ввода дополнительного источника бензиновой фракции с установки Л-24-10-2000 в условиях заданных режимов работы (загрузка по сырью – 110 м³/час, О.Ч.И. – 98-102 п.п., давление до 2,2МПа). При этом ресурсоэффективность установки возрастает на 20% за счет расширения сырьевого парка.

8. В процессе гидрохлорирования при снижении температуры и повышении давления в реакторах риформинга создаются термодинамические условия гидрирования неграфитизированного кокса с 5,09 до 3,2%мас. Установлены значения параметров технологического режима: $T = 420\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 3,0\text{ МПа}$. При этом концентрация водорода увеличивается до 93 % об.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК)

1. Молотов К.В., **Фалеев С.А.**, Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. и др. Повышение технико-экономической эффективности работы промышленной установки ЛЧ-35-11/1000 методом математического моделирования //Нефтепереработка и нефтехимия. - 2009. -№ 12 -с. 3-5.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., **Фалеев С.А.** Анализ эффективности эксплуатации платиносодержащих катализаторов процесса риформинга бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы //Нефтепереработка и нефтехимия. - 2008. - № 10 -с. 22-26 (72110046).
3. Молотов К.В., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., **Фалеев С.А.**, Разработка и применение технологических критериев оценки стабильности и активности Pt-катализаторов риформинга методом математического моделирования// Нефтепереработка и нефтехимия. -2007. -№ 6 -с. 18-22.
4. Иванчина Э. Д. , Киргина М. В. , **Фалеев С. А.** и др. Интеллектуализация нефтеперерабатывающих процессов с использованием компьютерных моделирующих систем // Известия Томского политехнического университета. - 2011 - Т. 319 - №. 5 - С. 80-86.
5. Шарова Е.С., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., **Фалеев С.А.** Тестирование Pt-катализаторов процесса риформинга бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы //Известия Томского политехнического университета, 2008. -т. 312 -№ 3 -с. 38-42.
6. Молотов К.В., **Фалеев С.А.**, Занин И.К., Иванчина Э.Д. Разработка методики оптимальной подачи хлора в реакторы риформинга на основе учета активности катализатора // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2012. - Вып. 12. - С. 27-32.
7. Шарова Е.С., **Фалеев С.А.**, Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С., Кравцов А.В. Исследование состава и свойств Pt-катализаторов промышленного процесса риформинга бензинов // Известия ТПУ. - 2012 - Т. 320 - №. 3 - С. 89-92.
8. **Фалеев С.А.**, Занин И.К., Иванчина Э.Д., и др. Оптимизация подачи хлороводорода в реакторы риформинга на основе учета коксонакопления на катализаторе. // Известия ТПУ. - 2013 - Т. 322 - №. 3 - С. 35-37.

Другие публикации:

9. **Фалеев С.А.**, Дементьев А.Ю., Шарова Е.С., Дериглазов В.В. Прогнозирование работы катализатора в процессе риформинга бензинов методом математического моделирования //Нефтепереработка - 2010: Межд. научно-практическая конференция - Уфа, 25-28 мая 2010. - Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2010. - с. 257-258 .
10. **Фалеев С.А.**, Дементьев А.Ю. и др. Мониторинг и прогнозирование процесса каталитического риформинга бензинов методом математического

моделирования //Труды Межд. Форума ТЭК– 24-26 марта 2010. - ХИМИЗДАТ, 2010. - с. 198-201.

11. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Молотов К.В., **Фалеев С.А.**Повышение эффективности реакционных процессов нефтепереработки методом математического моделирования // Труды Межд. Форума ТЭК– 25-27 марта 2010. - ХИМИЗДАТ, 2009. - с. 157-161.

12. Шарова Е.С., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., **Фалеев С.А.**, Климова Е.С. Тестирование катализаторов риформинга бензинов с применением формально-кинетического подхода//Нефтегазопереработка- 2009: Межд.научно-практическая конференция - Уфа, 27 мая 2009. - Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2009. - с. 298-299.

13. **Фалеев С.А.**, Дементьев А.Ю.и др. Прогнозирование работы катализатора в процессе риформинга бензинов методом математического моделирования// Нефтепереработка - 2010: Международная научно-практическая конференция - Уфа, 25-28 мая 2010. - Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2010. - с. 257-258 (13711364).

14. Молотов К.В., **Фалеев С.А. и др.** Технико-экономическая оптимизация работы промышленной установки ЛЧ-35-11/1000 с применением системы компьютерного моделирования //Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения: тезисы докладов - г. Самара, 22-25 октября. - г. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2009. - с. 131-132.

15. № 2007612040 Программа расчета процесса регенерации промышленных катализаторов риформинга от 02.04.07 г., правообладатель ГОУВПО ТПУ, авторы Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., **Фалеев С.А.**