

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

ДЮСОВА РИЗАГУЛЬ

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗИНОВ НА ПАВЛОДАРСКОМ НХЗ

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Иванчина Э.Д.

Томск – 2021 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Современное состояние технологии производства высокооктановых бензинов.....	12
1.1 Характеристика казахстанской нефти.....	12
1.2 Теоретические основы производства высокооктановых топлив.....	18
1.3 Достижения в разработке и использовании катализаторов при производстве высокооктановых бензинов.....	19
1.4 Современные технологии производства высокооктановых топлив.....	23
1.5 Математическое моделирование процессов производства товарных бензинов.....	25
1.6 Постановка цели и задач исследования.....	29
Выводы по главе 1.....	31
Глава 2. Объект и методы исследования.....	32
2.1 Характеристика объекта исследования.....	32
2.1.1 Технологическая установка процесса каталитического риформинга бензинов.....	32
2.1.2 Технологическая установка процесса изомеризации бензиновых фракций.....	34
2.1.3 Технологическая установка компаундирования высокооктановых бензинов.....	38
2.2 Метод математического моделирования для совершенствования действующих технологий производства бензинов.....	42
2.2.1 Разработка математической модели для действующей установки каталитического риформинга.....	43
2.2.2 Расчет кинетических параметров процессов изомеризации.....	45

Выводы по главе 2.....	46
Глава 3. Определение эффективности различных технологий процесса изомеризации методом математического моделирования.....	48
3.1 Влияние состава сырья на продукт изомеризации легких бензиновых фракций.....	51
3.2 Зависимость продукта изомеризации от технологических условий протекания процесса.....	54
3.2.1 Влияние температуры процесса.....	54
3.2.2 Влияние давления.....	55
Выводы по главе 3.....	57
Глава 4. Анализ промышленной эксплуатации Pt-Re катализатора риформинга на промышленной установке методом прогностического моделирования.....	59
4.1 Влияние характеристик перерабатываемого сырья на выход продуктов риформинга.....	68
4.2 Зависимость выхода целевых продуктов от основных технологических параметров процесса риформинга.....	70
Выводы по главе 4.....	76
Глава 5. Влияние состава и качества сырья на рецептуру и свойства получаемых моторных топлив.....	77
Выводы по главе 5.....	85
Заключение	87
Список сокращений и условных обозначений.....	90
Список литературы.....	92
Приложение А. Характеристика бензиновых фракций нефтяных месторождений Западной Сибири.....	111
Приложение Б. Структура и основные блоки компьютерной системы сопровождения процесса каталитического риформинга.....	112

Приложение В. Авторские свидетельства.....	116
Приложение Г. Меморандум о сотрудничестве и намерении.....	120

Введение

Актуальность темы исследования. В рамках развития индустриализации нефтегазовые комплексы государства обязаны сохранять и укреплять стратегическое значение для устойчивости экономики, а также уделять внимание расширению материально-сырьевой базы. При этом дальнейшее развитие должно быть направлено на углубление комплекса переработки сырья. В связи с вышеуказанной задачей, поставленной Президентом РК, с конца 2017 года все три действующих нефтеперерабатывающих завода Казахстана прошли модернизацию для выполнения следующих целей:

1. обеспечение в полном объеме качественными нефтепродуктами внутренних потребностей, соответствующих европейским стандартам Евро-4 (К4) и Евро-5 (К5), которые направлены на экологическую безопасность;

2. повышение уровня эффективности, достижения конкурентоспособности предприятий при внедрении новых технологий и экономической отдачи.

В последнее десятилетие нефтегазовая промышленность в Казахстане интенсивно развивается, т.к. возрастает спрос в высококачественных и экологически безопасных топлив. В стране существуют три крупных НПЗ, которые в своей технологической цепочке имеют как установки для первичной, так и вторичной перегонки нефти.

Каталитический риформинг – экономически выгодный и традиционный способ повышения детонационной стойкости бензинов на нефтеперерабатывающих заводах. Эффективность работы установки каталитического риформинга зависит от технологических условий протекания процесса, состава перерабатываемого сырья и типа катализатора. Для большинства месторождений Западной Сибири и Казахстана характерно повышенное содержание парафиновых углеводородов (60-70 масс. %) в бензиновых фракциях. Повышение эффективности процесса риформинга при

переработке парафинистого сырья связано с увеличением глубины и селективности реакции ароматизации парафиновых углеводородов. Изомеризация – следующее звено в цепочке производства бензинов в промышленных масштабах. Данная установка позволила производить автомобильные топлива класса К4, К5 (аналоги Евро-4, Евро-5).

Оптимизация работы установок каталитического риформинга и изомеризации, продление работоспособности катализатора за счет совершенствования технологии процессов производства бензинов, повышение селективности и стабильности катализаторов, установление оптимальных технологических параметров работы промышленных установок в зависимости от состава перерабатываемого сырья являются актуальными задачами, как с научной стороны, так и промышленной. Для решения многофакторной задачи требуется как создание новых, так и адаптация существующих математических моделей, в основе которых лежат термодинамика, кинетика, гидродинамика процессов каталитического риформинга и изомеризации легких бензиновых фракций.

Степень разработанности. На сегодняшний день вопрос совершенствования производства бензинов рассматривается ведущими научными организациями в ряде стран. Повышение эффективности установки изомеризации и каталитического риформинга изучаются в: University of Wisconsin (К. В. Fogash, Z. Hong, J. A. Dumesic), Самарском государственном университете (П. В. Наумкин, Т. Н. Нестерова, И. А. Нестеров, Н. Н. Воденкова, Е. В. Головин), Институте химии и химической технологии СО РАН (Л. И. Кузнецова, А. В. Казбанова, П. Н. Кузнецов), Королевском университете, Белфаст, UK (F.C. Meunier *, F. Cavallaro, T. Le Goaziou, A. Goguet, C. Rioche), Simon Bolivar University, Sartenejas, Caracas, Venezuela (R. G.Tailleur, J. V. Platin), Китайской нефтехимической корпорации, КНР (R.-M. Jao, T.-B. Lin, J.-R. Chang), Венгерской академии наук, Венгрия (J. Hancsók, S. Magyar, Z. Szoboszlai, D. Kalló), Университете Саханд технологии, Иран (M. Ejtemaeia, N. C. Aghdama, A. Babaluoa, A. Tavakolia, B. Bayatib), университете

Калгари, Канада (J. Jarvis, P. He, A. Wang, H. Song), ОАО «ВНИПИнефть», г. Москва, ОАО «ВНИИ НП», г. Москва, ИК СО РАН, ИППУ СО РАН, НПО «Нефтехим» г. Краснодар, ЗАО «Нефтехимпроект» и др.

Значительная доля исследований охватывает области совершенствования катализаторов риформинга и изомеризации, разработки новых конструкций реакторов, как в промышленном, так и в лабораторном масштабе. В меньшей мере изучено взаимовлияние состава сырья и технологических параметров на выход и качество продуктов, тестирование и выбор катализаторов риформинга и изомеризации.

Цель и задачи исследования заключаются в применении метода математического моделирования для совершенствования технологии производства товарных бензинов на Павлодарском нефтехимическом заводе.

Для достижения цели исследования необходимо решить следующие задачи:

1. проведение лабораторных и промышленных исследований процессов каталитического риформинга и изомеризации бензиновых фракций для установления состава и физико-химических характеристик сырья и продуктов, полученных в результате исследовательских процессов;

2. установление термодинамических, кинетических и гидродинамических закономерностей реакций процессов каталитического риформинга и изомеризации;

3. исследование эксплуатационных свойств катализаторов каталитического риформинга и изомеризации легких бензиновых фракций;

4. исследование влияния состава перерабатываемого сырья, технологических параметров работы на выход и качество продуктов установок каталитического риформинга и изомеризации;

5. совершенствование технологии процессов риформинга и изомеризации на Павлодарском нефтехимическом заводе;

6. разработка рекомендаций для повышения эффективности технологии приготовления бензинов с учетом влияния состава сырья на процесс компаундирования бензинов различных марок.

Научная новизна.

1. Установлено, что формализованные схемы превращения углеводородов в процессах каталитического риформинга и изомеризации, которые содержат индивидуальные и групповые компоненты, объединенные на основе их физико-химических свойств, пригодны для математического моделирования процессов переработки сырья, полученного из высокопарафинистой казахстанской нефти.

2. Определены кинетические и гидродинамические закономерности протекания процессов каталитического риформинга и изомеризации бензиновых фракций, численно выраженных константами скоростей химических реакций: реакции дегидрирования циклоалканов в ароматических углеводородах ($8,334 \text{ с}^{-1}$) на порядок превышают константы скорости реакций гидрокрекинга и дегидроциклизации нормальных парафинов ($0,084 \text{ с}^{-1}$ и $0,833 \text{ с}^{-1}$) в процессе риформинга; реакция 3-метилпентана в н-гексан ($0,590 \text{ с}^{-1}$) в несколько раз превышает константы скорости реакции изопентана в н-пентан и 2-метилпентан в 2,3-деметилбутан ($0,0249 \text{ с}^{-1}$ и $0,0288 \text{ с}^{-1}$) в процессе изомеризации. Кинетические закономерности реакции перегруппировки молекулярной структуры нормальных парафинов $\text{C}_5\text{-C}_6$ в парафины изостроения в процессе изомеризации проходят на хлорированном оксиде алюминия, содержащем платиновый промотор I-84 в среде водородсодержащего газа.

3. Установлено, что совершенствование промышленных процессов производства бензинов на ПХЗ обеспечивается применением математических моделей, основанных на кинетическом описании с последующей оптимизацией технологий, в том числе тестирование и выбор катализатора. Показана эффективность замены катализатора RG-682 на катализатор ПР-81 при переработке высокопарафинистого сырья.

Теоретическая значимость работы. Результаты исследования расширяют представление о физико-химических закономерностях процессов каталитического риформинга и изомеризации легких бензиновых фракций. Определены физико-химические закономерности превращения углеводородов в процессах каталитического риформинга и изомеризации при переработке высокопарафинистой нефти Казахстана. Предложен и практически реализован метод повышения выхода продуктов риформинга за счет корректировки технологических условий в зависимости от изменения углеводородного состава перерабатываемого сырья. Приведена сравнительная характеристика трех технологий процесса изомеризации. Рассчитаны оптимальные технологические условия процесса изомеризации при изменяющемся составе сырья.

Практическая значимость работы.

Установлено влияние углеводородного состава сырья и технологических параметров на качество продукта изомеризации. Содержание в сырье н-гексана – порядка 40 % масс., 2,2-диметилбутана – выше 3 % масс., 2,3-диметилбутана – около 20 % масс., циклогексана – больше 4 % масс. увеличивает ОЧИ продукта изомеризации относительно других экспериментов. Решить задачу оптимизации производства бензинов позволил метод математического моделирования. Данные модели делают возможным обработку экспериментальных данных с действующих установок каталитического риформинга и изомеризации, прогнозирование работы катализаторов и установок в целом, определение оптимальных технологических параметров работы и выдачу рекомендаций по их эксплуатации, повышение выхода продукта и значения ОЧИ бензинов.

Результаты, полученные при выполнении научно-квалификационной работы, востребованы и будут использованы в опытно-промышленных испытаниях на ТОО «ПНХЗ» (г. Павлодар, Казахстан), что подтверждается подписанным меморандумом о сотрудничестве.

Математические модели используются в обучающих процессах студентами, магистрантами и аспирантами Томского политехнического университета и Павлодарского государственного университета имени С. Торайгырова (г. Павлодар, Казахстан).

Методы и методология исследования. Стратегия системного анализа и метод математического моделирования является методологической основой для исследования свойств и оптимального управления химико-технологическими объектами. Стратегия системного анализа включает установление кинетических, термодинамических и гидродинамических закономерностей протекания процессов каталитического риформинга и изомеризации, которые служат основой для разработки математических моделей сложных многостадийных процессов производства бензинов.

Положения, выносимые на защиту

1. Положение о формализации механизма превращения углеводородов в процессах каталитического риформинга и изомеризации, которые содержат индивидуальные и групповые компоненты, объединенные на основе их физико-химических свойств.

2. Положение о кинетических закономерностях протекания реакций, численно выраженными значениями констант скоростей реакций превращения углеводородов в процессах каталитического риформинга и изомеризации бензиновых фракций. Положение о совершенствовании промышленных процессов производства бензинов применением математических моделей, основанных на кинетическом описании с последующей оптимизацией технологии, в том числе для тестирования и выбора катализатора.

3. Положение об эффективных режимах эксплуатации установок каталитического риформинга и изомеризации бензиновых фракций с учетом изменения углеводородного состава перерабатываемого сырья.

Степень достоверности результатов. Относительная погрешность математических моделей не превышает 1 % на программе расчета процесса

изомеризации и 3 % на компьютерной программе каталитического риформинга, достоверность полученных результатов подтверждается большим объемом данных, которые включают технологический режим работы промышленных установок, лабораторные данные исследуемого сырья и полученных нефтепродуктов, тип катализатора.

Апробация. Результаты исследований, проведенных в ходе подготовки диссертационной работы, представлены и обсуждены на XXI Международном имени академика М.А. Усова симпозиуме студентов и молодых ученых, г. Томск, (2017 г.), XVIII Международной имени профессора Л.П. Кулёва научно-практической конференции студентов и молодых ученых, г. Томск (2017 г.), XXII Международном имени академика М.А. Усова симпозиуме студентов и молодых ученых, посвященных 155-летию со дня рождения академика В.А. Обручева, 135-летию со дня рождения академика М.А.Усова, г.Томск (2018 г.), VIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 50-летию основания Института химии нефти. Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа, г. Томск (2019 г.).

Публикации. Автором опубликовано 21 работа, по теме диссертации – 17 работ, в том числе 3 в журналах, рекомендованных перечнем ВАК, 4 статьи в журналах, индексируемых базами Scopus, Web of Science, 4 авторских свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Глава 1. Современное состояние технологии производства высокооктановых видов бензина

В прогрессирующем мире возрос спрос на качественное топливо, которое должно соответствовать эксплуатационным характеристикам и экологическим нормам. Нефтеперерабатывающие заводы включают либо совершенствуют действующие установки в технологию производства бензинов для повышения октанового числа бензинов и для соответствия их жестким стандартам.

Значимым событием для Казахстана в 2018 году стало завершение модернизации нефтеперерабатывающих заводов. Согласно отчету АО НК «КазМунайГаз», в 2018 году было переработано 19 715 тыс. тонн нефти. В соответствии с требованиями Технического регламента Таможенного союза с 2018 года на отечественных НПЗ производятся моторные топлива, соответствующие экологическим классам К4, К5 (стандарты Евро-4, Евро-5). При этом:

- объёмная доля бензола не более 1 % для экологического класса К4, К5;
- массовая доля серы не более 50 мг/кг для класса К4 и не более 10 мг/кг для класса К5;
- концентрация свинца не более 5 мг/дм³ для экологического класса К4, К5 [1].

1.1 Характеристика казахстанской нефти

Сырье, подвергаемое переработке на НПЗ Казахстана, различно по своим физико-химическим характеристикам и химическому составу. Концентрация парафинов, асфальтенов и смол приводит к увеличению плотности и вязкости нефти, изменяет ее коллоидную структуру и

реологические характеристики, нефть требует дополнительные затраты для ее переработки.

За первый квартал 2020 года добыто 20,28 млн. тонн нефти в Казахстане. За 2019 год переработано 20,58 млн. тонн нефти, что составляет 90 % от общего объема добытой нефти в стране за указанный период.



Рисунок 1.1 – Объем добычи сырой нефти с 2013 по 1 квартал 2020 года

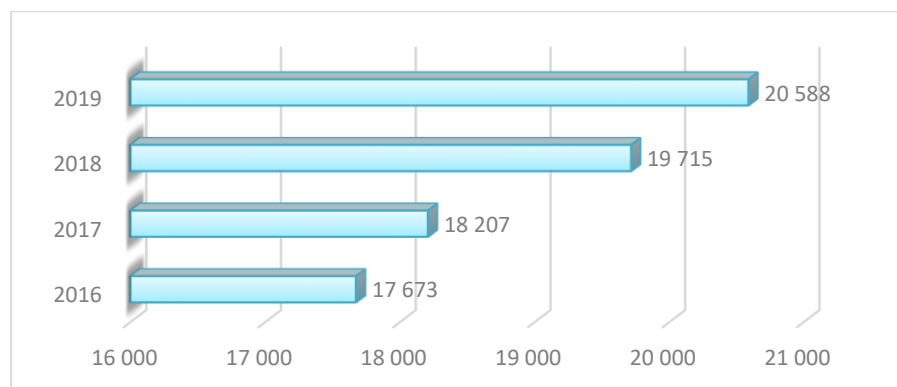


Рисунок 1.2 – Объем переработанной нефти в Казахстане

Впервые в 2019 году был открыт экспорт бензина, в том числе и в Европу. Каждый месяц за рубеж отгружают до 20-30 тыс. тонн бензина казахстанского производства [1].

Основное отличие нефти, добываемой в Казахстане, – содержание твердых парафинов, однако содержание серы остается низким. Современные методы определения содержания отдельных углеводородов не дают точную

информацию, т.к. определение сложных по составу и строению молекул смесей нефтяных углеводородов не точны.

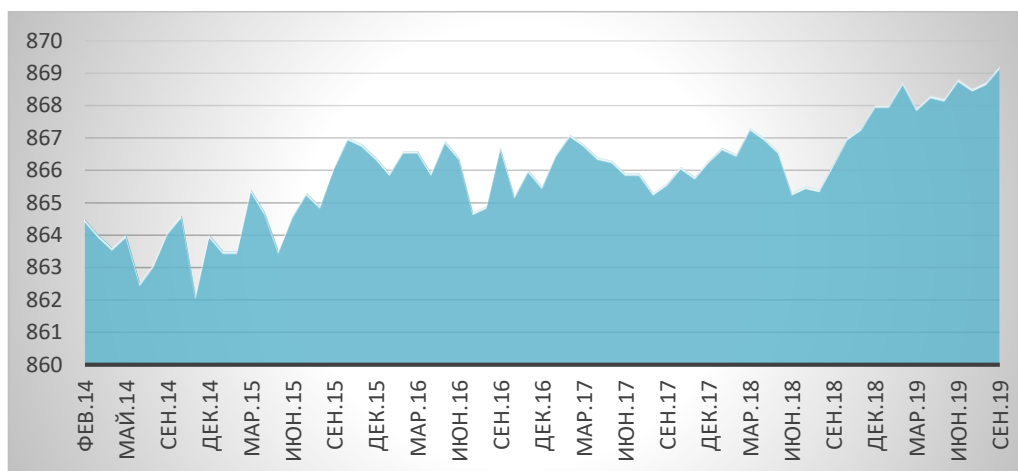


Рисунок 1.3 – Плотность нефти при 20° в 2014-2019 гг.

Плотность нефти составляет от 862 до 869 кг/м³, т.к. в нефти массовое содержание парафинов очень высокое 2,15-23,4 % масс., асфальтенов 0,09-4,2 % масс. (рисунок 1.3). Содержание серы колеблется в пределах 0,1-1,6 % масс., что позволяет считать нефть малосернистой, либо сернистой.

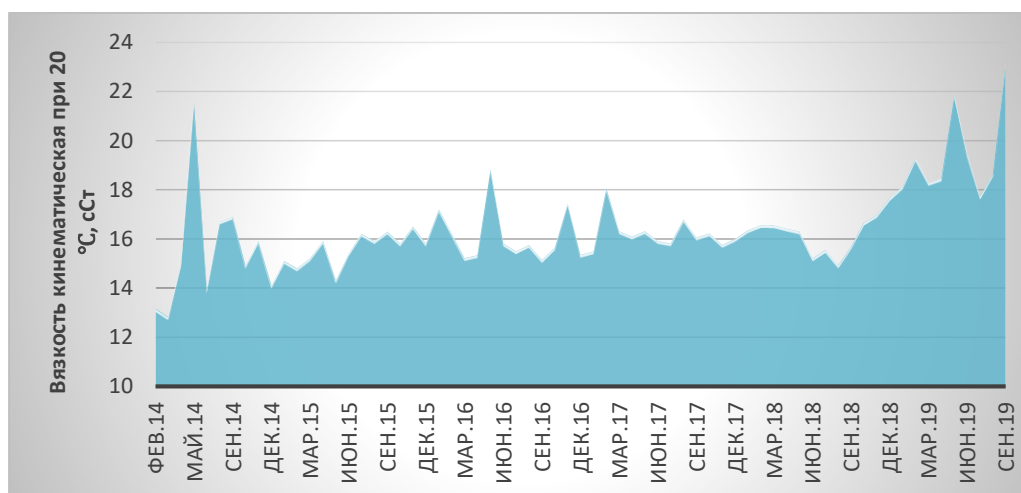


Рисунок 1.4 – Вязкость кинематическая при 20 °С, сСт

На нефтеперерабатывающем заводе в цикл переработки поступает смесь казахстанской и западносибирской нефти. Плотность нефти увеличилась с 864

до 869 кг/м^3 в период с 2014 по 2019 год (рисунок 1.3). Произошли также изменения во фракционном составе нефти при распределении группового состава нефти (рисунок 1.6). Увеличивается доля тяжелых фракций. Данные изменения приводят к нагрузке по вторичным процессам нефтепереработки, такие как каталитический риформинг, изомеризация.

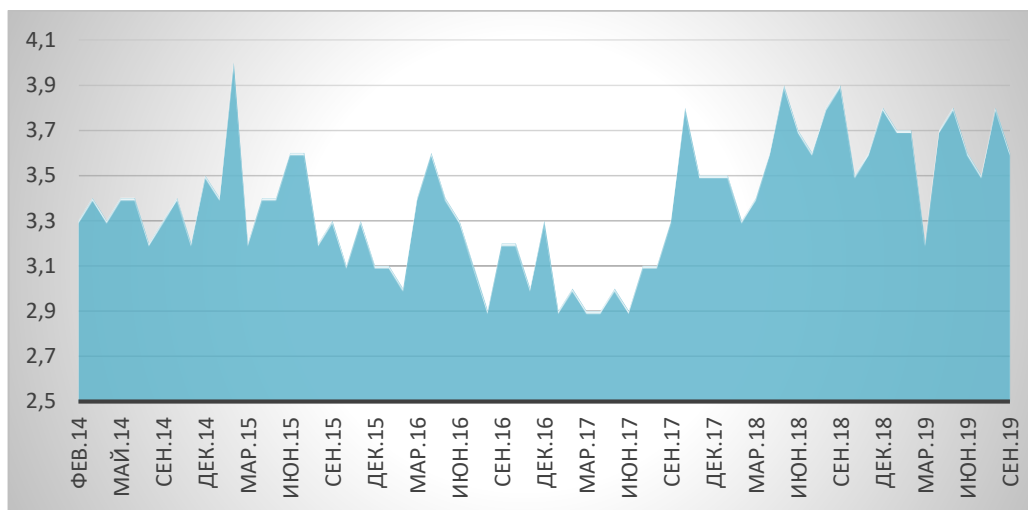


Рисунок 1.5 – Массовая доля парафинов в нефти

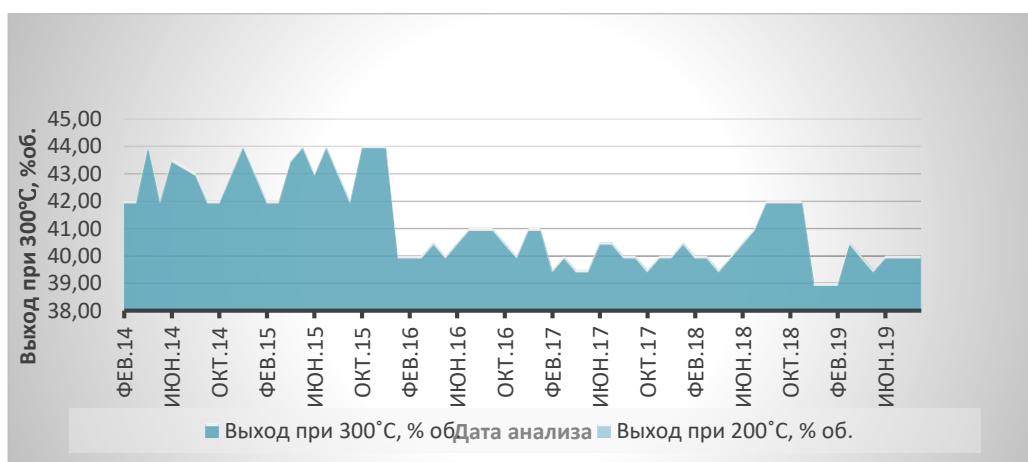


Рисунок 1.6 – Фракционный состав нефти с 2014 по 2019 гг.

В составе сырой нефти содержатся металлы Ni и V, которые также попадают во вторичные процессы нефтепереработки и оказывают негативное влияние на катализаторы риформинга и изомеризации. Вследствие

уменьшается срок службы катализатора. Гидроочистка сырья решает данную проблему частично.

Содержание Ni в нефти за период 2014-2019 гг. согласно рисунку 1.7 заметно уменьшилось с 30 мг/кг до 12,5 мг/кг, содержание V было за 2016 год снижено с 50,2 до 32,0 мг/кг, затем в 2017 произошёл рост с 32 до 46 мг/кг, в 2018 году и 2019 году был сначала рост с 47 и далее снижение до 42 мг/кг.



Рисунок 1.7 – Содержание Ni в нефти

Необходимо отметить, что V ускоряет реакции дегидрирования, но в меньшей степени, чем Ni, при этом V проникает во внутреннюю часть катализатора и разрушает его кристаллическую структуру.



Рисунок 1.8 – Содержание V в нефти

Сырьем для изомеризации служит фракция 34-79 °С, для каталитического риформинга – фракция 85-180 °С. По итогам анализа данных

фракции можно заключить что, общее содержание серы колеблется в пределах 0,05 % масс. и ниже (рисунок 1.9). Данная тенденция наблюдается в 2015 году, тогда как в 2014 г. этот показатель не превышал 0,001 % масс.

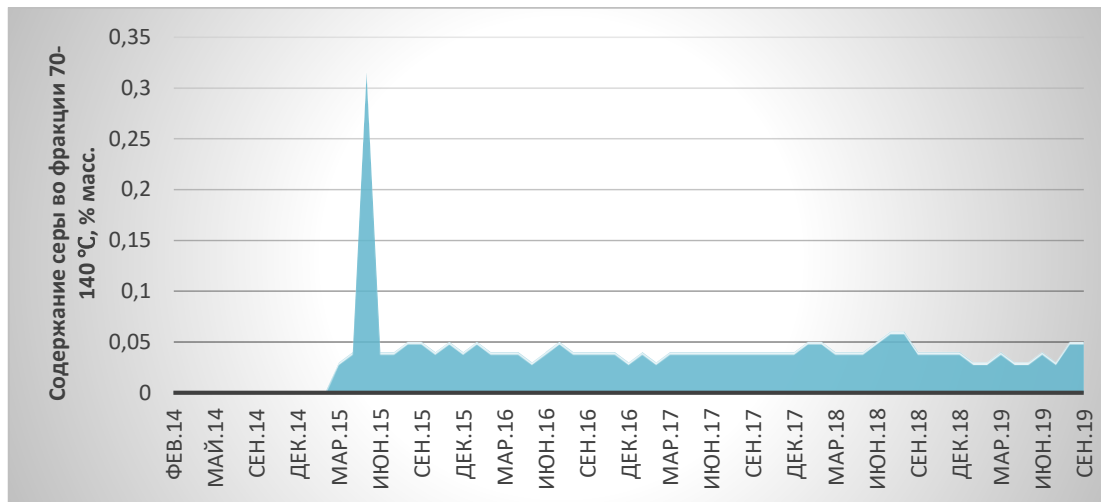


Рисунок 1.9 – Содержание общей серы во фракции 70-140 °С

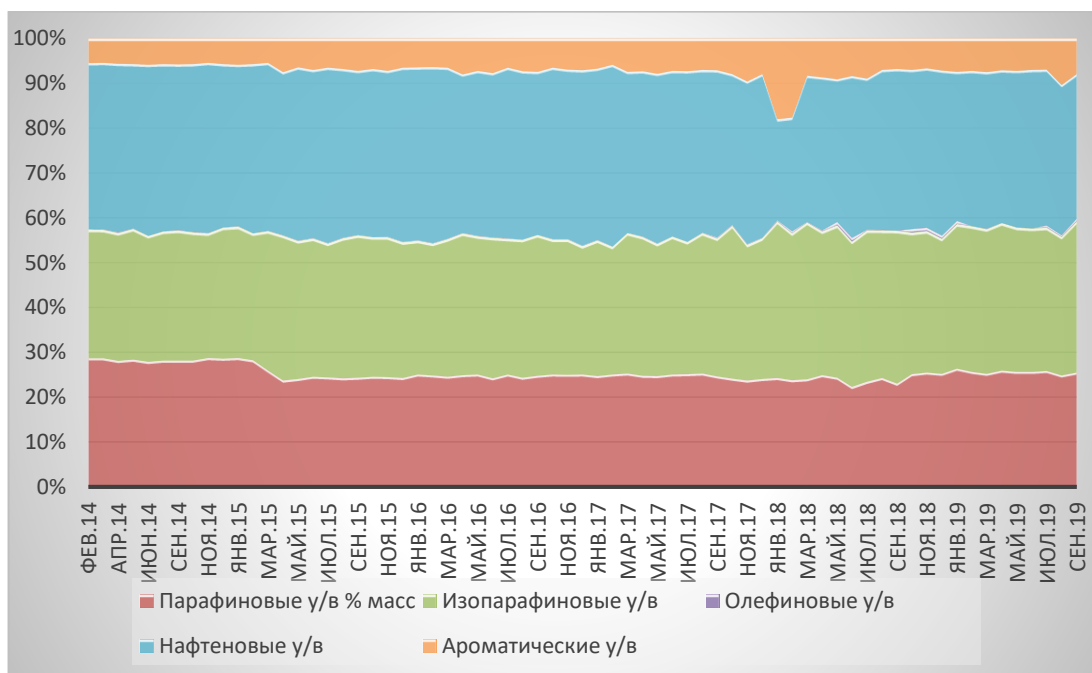


Рисунок 1.10 – Массовое содержание углеводородов во фракции 70-140 °С

Для данного сырья требуется предварительное обессеривание, т.к. сера ухудшает работу катализатора.

Исследуя массовое содержание отдельных групп углеводородов в рассматриваемых фракциях, можно заметить тенденцию уменьшения парафиновых углеводородов на уровне 25 % масс. за последние 5 лет. По сравнению с 2014 годом содержание парафинов во фракции 70-140 °С уменьшилось с 28,74 до 24,33 % масс. Содержание углеводородов изопарафинового ряда увеличивается на 8 % масс. Массовая доля олефинов минимальна или они отсутствуют. Содержание нафтенов уменьшается с 38,08 до 22 % масс в течение 6 лет. Однако содержание ароматических углеводородов стабильно растет с 5,44 до 10 % масс.

1.2 Теоретические основы производства высокооктановых видов топлива

Одним из основных процессов в схеме любого нефтеперерабатывающего завода является процесс *каталитического риформинга*. [2].

Соотношение парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов определяют легкость переработки бензиновых фракций, т.е. для определенного состава нефти требуются определенные условия процесса. К примеру, парафиновые соединения требуют более жестких условий процесса каталитического риформинга [2].

Выход высокооктанового компонента бензина в зависимости от применяемого катализатора и состава перерабатываемого сырья составляет 80-88 % (масс.), его октановое число 80-88 (моторный метод) против 30-40 для сырья.

Одним из последних в цепочке нефтеперерабатывающего завода является *процесс изомеризации* – способ получения высокооктановых и экологически чистых компонентов бензина путем перегруппировки молекулярной структуры нормальных парафинов в их изомеры с высоким октановым числом.

Основным преимуществом изомеризации бензиновых фракций является относительная дешевизна по сравнению с другими технологиями (алкилирование изобутана олефинами).

Процесс изомеризации легкой бензиновой фракции сопровождается двумя основными реакциями – гидрогенизацией бензола и изомеризации алканов.

Гидрогенизация бензола протекает с выделением большого количества тепла и осуществляется в первом реакторе. Реакции изомеризации протекают в обоих реакторах.

Много исследований за последние годы было проведено учеными США, Китая, Японии, России, Индии и т.д. Примером можно привести работу [3], в которой приводится единственный стимулирующий эффект для CoAlPO-11 : уменьшение периода индукции в случае высших алканов ($>C_4$), для которых стадией определения скорости в установившемся состоянии является дегидрирование алканов.

1.3 Достижения в разработке и использовании катализаторов при производстве высокооктановых бензинов

Развитие процесса каталитического риформинга [4, 5] проводилось по ряду направлений. В работе [6] были проведены исследования кинетики реакции изобутана, преобразование через H-морденит при 473 К с использованием системы, состоящей из двух последовательно соединенных реакторов. Более высокие концентрации изобутилена приводят к более уравновешенным стадиям олигомеризации / деления, более высокое давление изобутана снижают обратимость стадий олигомеризации.

Влияние приготовления и предварительной обработки катализатора на металлическую дисперсию, нанесенных на морденит Pt катализаторов и получающиеся в результате характеристики катализатора, были исследованы

в [7] работе, путем изучения хемосорбции CO, селективности изомеризации и образования топливного газа н-гептана (C₇) гидрокрекинга.

В [8] исследовании результаты реакций каталитического испытания с подачей чистого C₅, C₆ и C₇ показывают, что образование топливного газа подавляется и скорость образования разветвленного изомера повышается путем добавления умеренного количества Ni (0,5 % масс. Ni катализатора) к мордениту Pt катализатора. Однако с подачей, содержащей 500 ppm серы, вместо улучшения каталитических характеристик, образование газообразного топлива значительно увеличилось при добавлении Ni в Pt катализатор.

Целью работы авторов [9] был выбор катализатора, пригодного для изомеризации бензолсодержащих н-гексановых фракций при низкой температуре (< 200 °C). Использование хлорированного катализатора (температура реакции 110-190 °C) привело к более высокому выходу (на 3-7 %) и увеличению октанового числа (на 2-4 единицы), практически свободных от бензола (0,01 %) продуктов по сравнению с продуктами, полученными на используемых в настоящее время коммерческих катализаторах, активных при средних температурах (230-270 °C).

В [10] работе авторами представлены результаты нового прототипа катализатора изомеризации парафинов C₅-C₆ с использованием материалов Pt/WO₃-ZrO₂. Этот материал показал стабильную активность в ходе реакции с приращением ИОЧ 14 пунктов при 225 °C.

В [11] работе исследовано влияние промотора Cr₂O₃ на Pt/WO₃-ZrO₂ катализатор для изомеризации н-гептана. Катализатор не проявляет дезактивации при изомеризации н-гептана в течение 500 ч. и обладает лучшей стабильностью, чем Pt/WO₃/ZrO₂. В то же время катализаторы Cr-Pt/WO₃/ZrO₂ имеют хорошие характеристики изомеризации в промышленном сырье нефти, и хроматографическое октановое число увеличивается приблизительно на 28 единиц в процессе изомеризации.

В [12] работе исследована дезактивация коммерческого хлорированного катализатора Pt/Al₂O₃, используемого для изомеризации легкой нефти.

Созданная модель hybrid-ANN была протестирована и апробирована на основе экспериментальных данных. Было вычислено, что исследованный хлорированный катализатор Pt/Al₂O₃ потерял около 44 % своей первоначальной активности после 4472 мин. рабочего времени. Измерение кокса, осажденного на поверхность используемого катализатора, показал, что сумма составила менее 0,01 массовых %.

Авторами в [13] работе исследована изомеризация и крекинга гексана над бета-цеолитами, синтезированными методом конверсии сухого геля. Результаты показывают, что каждый кислотный участок на ВЕА работает как однородный и дискретный каталитический участок для изомеризации.

В [14] работе проведено экспериментальное и модельное исследование парофазной адсорбции парафиновых фракций C₅-C₆ в неподвижном слое цеолита бета. Прорывные эксперименты со смесями, содержащими н-пентан, изопентан, н-гексан, 3-метилпентан (3МС₅), 2,3-диметилбутан (23МС₄) и 2,2-диметилбутан (22МС₄), показывают, что иерархия сорбции зависит от температуры.

В [15] работе авторами исследованы биметаллические Pt – Ni катализаторы на основе цеолита в ультрастабильной форме для изомеризации н-гексана. При добавлении платины в катализатор достигается максимальная активность и хорошая селективность для двух разветвленных изомеров. Поэтому биметаллические катализаторы Pt – Ni лучше, чем монометаллические катализаторы, поскольку они обладают более высокой активностью и лучшей селективностью для двух разветвленных изомеров.

Ферриеритовые катализаторы с различной кристаллической морфологией и размерами были разработаны авторами в [16] работе, путем гидротермального синтеза в щелочном растворе с использованием различных структурообразующих агентов и методов кристаллизации.

В [17] работе исследованы факторы, влияющие на возраст катализатора скелетной изомеризации олефинов. Все исследования направлены на то, как контролировать дезактивацию катализатора. Влияние кокса внешней

поверхности на активность молекулярного сита может быть уменьшено путем выбора подходящих средств для уменьшения кислотного центра внешней поверхности или путем выбора молекулярного сита со слабой или умеренной кислотностью.

В [18] работе изучено коксообразование при изомеризации алканов C_5/C_6 на катализаторе Pd/H-морденита, выгруженном из опытного реактора. Из-за различных составов соединений, контактирующих с различным участком слоя катализатора, содержание кокса линейно возрастало от 3,0 в верхнем участке до 4,1% масс. в центроплане и до 6,2 % масс. в нижней части слоя катализатора, и атомное отношение углерода к водороду соответствующего кокса увеличилось с 0,89 до 1,81 и 2,87.

В результате совместных исследований [19] Cosmo Oil Co. и Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. в 1983 г. был разработан платиновый сульфатированный катализатор оксида циркония ($Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$) для изомеризации легкой нефти. Разработанный авторами катализатор изомеризации «LPI-100» и процесс «Par-Isom» могут помочь всем нефтеперерабатывающим предприятиям экономично производить экологически чистые бензиновые смеси. Фактически процесс Par-Isom с катализатором LPI-100 был установлен непрерывно в мире с момента первого коммерческого опыта.

В [20] работе рассмотрена изомеризация углеводородов над Pt на мезопористом ZSM-5. Катализатор ZSM-5 (5.4) показал значительно более высокие конверсии в большинстве условий. Температура реакции, давление, поток, весовая часовая объемная скорость и H_2 являются ключевыми факторами для этой новой изомеризации.

В [21] исследовании приведена подробная характеристика углеродно-цеолитовых композитов осаждением пиролитического углерода над мезопористым HZSM-5 и использование этих смесей как поддержки для синтеза Фишера–Тропша. Полученные композиты демонстрируют многообещающие каталитические свойства при прямом синтезе углеводородов бензинового ряда из синтез-газа, причем более высокая

селективность к продуктам $C_5 - C_9$. Осаждение углерода на цеолитном носителе перед пропиткой Co значительно улучшает восстанавливаемость нанесенного оксида Co , что приводит к повышенной каталитической активности и более низкой селективности по отношению к C_1 (и C_2) во время синтеза Фишера-Тропша.

1.4 Современные технологии производства высокооктановых топлив

Фирма UOP – ведущий лицензиар процесса (более 200 установок в мире) [22]. Фирма Axens работает в сфере совершенствования конструкции реакторов и регенератора (около 60 установок в мире) [23].

В работе [24] был выбран и оценен жизненный цикл с использованием метода Eco-Indicator 99. Эта методология показывает, что основными воздействиями на окружающую среду являются потребление ископаемого топлива, изменение климата и респираторные воздействия, вызванные неорганическими веществами.

В работе авторами [25] исследуется и сравнивается производительность обычного трубчатого реактора с осевым потоком и трубчатого мембранного реактора с осевым потоком. Предложена конструкция реактора с радиальной схемой течения поточного газа и подачи нефти, при котором выход ароматических веществ и водорода значительно увеличивается в этой новой конфигурации примерно на 2,26 % и 1,50 % соответственно. В этом исследовании предлагаются два примера: требуемое давление подпиточного газа заметно уменьшается при увеличении толщины мембраны.

Первая в отрасли установка изомеризации, использующая процесс Renex компании «Universal Oil Products» (UOP) на основе платиносодержащего катализатора, была запущена в Боргере, штат Техас. Необычно велика значимость для первоначальной установки, что даёт все признаки обеспечения очень экономичного и эффективного процесса [26].

Процесс Penex был использован в Боргере (США) с конкретной целью изомеризации нормального пентана в изопентан. Данная реакция изомеризации ограничена соображениями равновесия, где желательными продуктами являются молекулы с высокой степенью разветвления.

В результате исследования UOP показала, что разветвленный неопентан отсутствует в составе продукта. Однако термодинамические расчёты показывают, что он должен присутствовать в концентрации от 5 до 10 % для температурного диапазона, представляющего интерес. Его отсутствие обусловлено установленным механизмом ионов карбония для реакции изомеризации. Этот недостаток неопентана был доказан анализом выходящего из реактора потока на промышленной установке в Боргере. Октановое число неопентана в среднем на 7 единиц ниже, чем у изопентана.

Процесс Penex протекал при следующих условиях:

- пониженной температурой;
- близкого подхода к равновесию в выходящем потоке реактора;
- высокой эффективности.

Используемый в процессе Penex катализатор типа I-3 по спецификации UOP позволял работать без закоксовывания. Это возможно за счёт гидрирования соединений-предшественников: кокса и шлама на гидрирующих центрах катализатора и в водородной атмосфере.

На установке компании «Филлипс Петролеум» поток нормального пентана был отделён от природного бензина [27, 28].

Новые тенденции в повышении качества бензина и октанового числа через изомеризацию нефти рассмотрены в [29] исследовании. Авторы рассмотрели процесс изомеризации, катализаторы, механизм реакций, условия для различных реакций, основные примеси, присутствующие в исходном сырье, и толерантность катализатора к различным примесям, присутствующим в исходном сырье в реакторе изомеризации. Повышение октанового числа светлой прямогонной нефти является одним из существенных процессов на современных нефтеперерабатывающих заводах,

что обусловлено ограничениями содержания бензола, ароматических веществ и олефинов в бензине. Процесс изомеризации классифицируется на основе катализатора, конфигурации и исходного сырья. Выполненный обзор поможет нефтеперерабатывающим заводам использовать подходящую технологию для их процесса.

В [30] работе авторами разработано правило максимизации исследовательского октанового числа продукта изомеризации легкой нефти. Была предложена реакционная сеть, включающая изомеризацию, насыщение, открытие кольца и гидрокрекинг. При сравнении выходных данных с фактическими доказывається, что модель способна смоделировать молярный состав углеводородов с относительной погрешностью 1-3 %.

В [31] работе авторами предложен способ повышения теплопередачи для снижения энергопотребления установки изомеризации легкой нефти путем модернизации сети теплообменников. Результаты показали невозможность генерирования новых горячих компонентов с использованием энергетического кармана, поскольку движущие силы в кармане должны быть достаточно большими, чтобы оправдать добавление новых уровней горячих компонентов.

В [32] работе исследован процесс изомеризация C_5 изомеров в мембранном реакторе BZSM-5. Установлено, что конверсия nC_5 улучшается с повышением температуры до ~ 230 °C в присутствии мембраны, а дальнейшее повышение температуры выше 230 °C приводит к снижению конверсии, что подтверждает различие вклада механизмов мембранного разделения при высоких и низких температурах.

1.5 Математическое моделирование процессов производства товарных бензинов

В основу построения математической модели положена методология М.Г. Слинько [33-35]. Авторами И. Якуповой, Е. Черняковой, А. Кокшаровым

определяется влияние давления на выход и качество продукта на установке промышленного каталитического риформинга, выполненного с использованием метода математического моделирования [36]. Было доказано, что работа при пониженном давлении увеличит выход продукта на 2 % по массе, а также увеличит выход водорода и ароматических углеводородов.

Таблица 1.1 – Моделирующие системы для нефтепереработки

№ п/п	Наименование	Aspen Hysys	Aspen Plus	gProms ModelBuilder	CHEM CAD	DESIGN II	Pro II / ProVision	Promax	GIBBS	Комфорт
Изготовитель										
1	Страна разработки	Канада	США	Великобритания	США	США	Великобритания	США	Россия	Россия
2	Разработчик	Hypertech Ltd	Aspen Tech	PSE Ltd	Chemstations Inc.	WinSim Inc.	Invensys	Bryan Research & Engineering Inc.	Топэнерго бизнес	ChemFord
3	Год начала выпуска	1996	1991	2002	1983	1991	1992	2005	1992 DOS версия, 2003	2011
4	Версия на 2018 г.	10	10	5	7.1	15.12	9.3.1	4.0	3.9.4.1	2017
Лицензирование										
5	Локальные лицензии	+	+	+	+	+	+	+	+	+
6	Сетевые лицензии	-	+	+	+	-	-	-	+	-
7	Бесплатные лицензии	-	-	-	-	3 мес.	-	-	Ограниченный функционал	45 дней
8	Количество клиентов в более, шт.	1500	500	500	1000	20	100	5	30	10

Изучалось стационарное моделирование процесса каталитического риформинга нефти с неподвижным слоем для прогнозирования выходных

переменных [37]. Этими переменными были октановое число, выход, чистота водорода и температура всех реакторов риформинга. Результаты показали, что существует точное сопоставление между фактическими и прогнозируемыми переменными, а среднее относительное абсолютное отклонение упомянутых переменных процесса составило 0,38 %, 0,52 %, 0,54 %, 0,32 %, 4,8 % и 3,2 % соответственно.

В [38] работе представлена гибридная модель для оценки активности коммерческого катализатора Pt-Re/Al₂O₃ в установке каталитического риформинга тяжелой нефти в промышленных масштабах (установка каталитического риформинга). Результаты показывают, что DANN может приемлемо оценить активность катализатора в течение его срока службы с учетом всех переменных процесса. Исследование октанового числа и выход бензина по невидимым (проверяющим) данным со средним абсолютным отклонением 0,272 % и 0,755 % соответственно. В течение полного жизненного цикла результаты показывают, что переменные решения, генерируемые программой оптимизации, могут увеличить исследуемое октановое число, выход процесса и октановое число примерно до 1,15 %, 3,21 % и 4,56 %, соответственно.

Моделирование процесса горения кокса осуществляется на основе технических характеристик реактора и катализатора, а также условий эксплуатации в программном обеспечении Comsol Multiphysics учеными из Ирана [39]. Согласно результатам моделирования, для первого и второго реакторов, структура кокса содержала большее отношение водорода к углероду, чем в третьем реакторе. Изомеризация в реакторе 3 неизбежна, поскольку октановое число бензина повышается за счет изомеризации. Селективность изомеров была больше, чем у углерода для соединения с водородом. Высокая средневзвешенная температура слоя в третьем реакторе привела к образованию большего количества кокса, в то время как углерод и изомеры конкурировали за соединение с водородом.

В данной работе [40] на основе реальных промышленных данных разработана детальная технологическая модель для существующего реактора изомеризации нефти Северного нефтеперерабатывающего завода Байджи (БНР) Ирака, включающая оценку кинетических параметров реактора. Оптимальные значения кинетических параметров оцениваются путем минимизации суммы квадратов погрешностей между прогнозируемыми и экспериментальными данными БНР. Предлагается новый процесс изомеризации (названный процессом АДЖАМА). С использованием разработанной ранее модели реактора оптимизируется состояние аппарата, которое максимизирует выход и исследовательское октановое число.

В [41] работе авторами проведен расчет материального баланса и кинетики реакции процесса изомеризации Penex на Даурском НПЗ методом математического моделирования. Получена кинетическая математическая модель для прогнозирования констант скорости и энергии активации в диапазоне рабочих температур 120-180 °С. Согласно модели, полученные результаты показывают, что с увеличением температура приводит непосредственно к увеличению константы скорости реакции, где константа скорости реакции имеет обратно пропорциональные значения.

Товарные бензины получают путем смешения (компаундирования) бензиновых фракций, получаемых различными процессами переработки нефти. Смешение компонентов позволяет получить товарный продукт необходимого качества, рационально использовать свойства каждого компонента и ресурсы бензиновых фракций [42].

В работе [43] авторы разработали модели искусственных нейронных сетей для определения исследовательского октанового числа бензиновых смесей, производимых на греческом нефтеперерабатывающем заводе. Модель позволяет прогнозировать ОЧ с точностью, сравнимой с соответствующим стандартным методом ASTM.

В [44] работе рассматривается метод регрессивной модели для определенных ситуаций. Результаты регрессионного анализа показали, что

нелинейные многопараметрические модели хорошо подходят, об этом свидетельствуют значения коэффициента детерминации $R^2 = 0,988$ и $0,994$ для ОЧИ, $0,853$ и $0,883$ для ОЧИ давление пара Рейда и $0,988$ для удельного веса.

1.6 Постановка цели и задач исследования

Для повышения экологической безопасности использования автомобильных бензинов международные регламенты ограничивают использование токсичных углеводородов в технологии производства бензинов. Детальное изучение физико-химических свойств углеводородного сырья, его превращения при различных технологических условиях, достижения требуемых свойств и качеств компонентов бензинов является первоочередными проблемами нефтепереработки не только в Казахстане, но и во всем мире. При этом производственные расходы должны оптимизироваться.

Повышение эффективности нефтепереработки в промышленном масштабе возможно с использованием метода математического моделирования на физико-химической основе. Путем оптимизации работы каждой установки на НПЗ возможно увеличить качество и количество топлива.

Во всем мире ведущие научные институты ищут пути для достижения эффективной работы производства бензинов: University of Wisconsin (К. В. Fogash, Z. Hong, J. A. Dumesic), Самарский государственный университет (П. В. Наумкин, Т. Н. Нестерова, И. А. Нестеров, Н. Н. Воденкова, Е. В. Головин), Институт химии и химической технологии СО РАН (Л. И. Кузнецова, А. В. Казбанова, П. Н. Кузнецов), Королевский университет, Белфаст, UK (F.C. Meunier, F. Cavallaro, T. Le Goaziou, A. Goguet, C. Rioche), Simon Bolivar University, Sartenejas, Caracas, Venezuela (R. G.Tailleur, J. V. Platin), Китайская нефтехимическая корпорация, КНР (R.-M. Jao, T.-B. Lin, J.-R. Chang), Венгерская академия наук, Венгрия (J. Hancsó, S. Magyar,

Z. Szoboszlai, D. Kalló), Университет Саханд технологии, Иран (M. Ejtemaeia, N. S. Aghdama, A. Babaluoa, A. Tavakolia, B. Bayatib), университет Калгари, Канада (J. Jarvis, P. He, A. Wang, H. Song), ОАО «ВНИПИнефть», г. Москва, ОАО «ВНИИ НП», г. Москва, ИК СО РАН, ИППУ СО РАН, НПО «Нефтехим» г. Краснодар, ЗАО «Нефтехимпроект» и др.

Значительная доля исследований посвящена совершенствованию катализаторов риформинга и изомеризации, режимов их эксплуатации, разработке новых конструкций реакторов, как в промышленном, так и в лабораторном масштабе. В меньшей мере изучено взаимовлияние состава перерабатываемого сырья, технологических параметров, активности, селективности и стабильности применяемых катализаторов на выход и качество продуктов процессов производства бензинов.

Цель диссертационной работы заключается в использовании метода математического моделирования процессов для производства бензинов. Для достижения цели исследования необходимо решить следующие **задачи**:

1. Проведение лабораторных и промышленных исследований процессов каталитического риформинга и изомеризации бензиновых фракций для установления состава и физико-химических характеристик сырья и продуктов, полученных в результате исследовательских процессов;
2. Установление кинетических и гидродинамических закономерностей реакций процессов каталитического риформинга и изомеризации;
3. Исследование эксплуатационных свойств катализаторов каталитического риформинга и изомеризации легких бензиновых фракций;
4. Исследование влияния состава перерабатываемого сырья, технологических параметров работы на выход и качество продуктов установок каталитического риформинга и изомеризации;
5. Совершенствование технологии процессов риформинга и изомеризации на Павлодарском нефтехимическом заводе;

6. Разработка рекомендаций для повышения эффективности технологии приготовления бензинов с учетом влияния состава сырья на процесс компаундирования бензинов различных марок.

Выводы по главе 1

1. Нефть, перерабатываемая на НПЗ, характеризуется большим содержанием твердых парафиновых углеводородов, малым содержанием серы. Плотность нефти увеличилась с 864 до 869 кг/м³ в период с 2014 по 2019 год. Это оказывает нагрузку на вторичные процессы нефтепереработки: каталитический риформинг, изомеризацию.

2. Курс на оптимизацию нефтеперерабатывающих заводов и соответствия международным стандартам обусловил модернизацию и строительство технологических установок каталитического риформинга и изомеризации для переработки казахстанского углеводородного сырья.

3. Основные исследования в области повышения эффективности работы установок каталитического риформинга и изомеризации проводились путем улучшения свойств катализаторов за счет изменения композита.

4. Разработанные математические модели учитывают свойства перерабатываемого сырья. Также в промышленном масштабе применяют программы для контроля и проектирования стационарных и динамических процессов, для расчета геометрических размеров и конструктивных характеристик основных аппаратов.

Глава 2. Объект и методы исследования

Объектом исследования являются промышленные установки каталитического риформинга ЛК-6У, изомеризации и узел смешения бензинов.

2.1 Характеристика объекта исследования

2.1.1 Технологическая установка процесса каталитического риформинга бензинов

Процесс каталитического риформинга направлен на повышение детонационной стойкости прямогонных бензинов. Октановые числа бензиновых фракций, подвергаемых каталитическому риформингу, обычно не превышают 50-55 ОЧМ.

Все указанные реакции могут протекать при следующих условиях работы блока каталитического риформинга:

- а) температура в зоне реакции - $480 \div 520$ °С;
- б) давление на выходе из третьего реактора – $1,5 \div 2,0$ МПа;
- в) объемная скорость подачи сырья – $1 \div 4$ час⁻¹;
- г) кратность циркуляции ВСГ - $1200 \div 1500$ нм³/м³;
- д) катализатор – полиметаллический - RG-682 А1.6;
- е) срок службы катализатора – 7-10 лет.

Сырье – тяжелая бензиновая фракция поступает с куба сплиттера нефти на прием сырьевых насосов блока риформинга и далее подается на смешение с водородсодержащим газом (рисунок 2.1).

Газосырьевая смесь из тройника смешения двумя параллельными потоками поступает в теплообменники Т-201 и Т-202, где нагревается газопродуктовым потоком из реактора Р-204. Затем поступает в печь П-203/І, проходит последовательно камеру конвекции П-203/І 28-ю параллельными

потоками, первую камеру радиации печи П-203/І 33-мя параллельными потоками и вторую камеру радиации печи П-203/І 33-мя параллельными потоками.

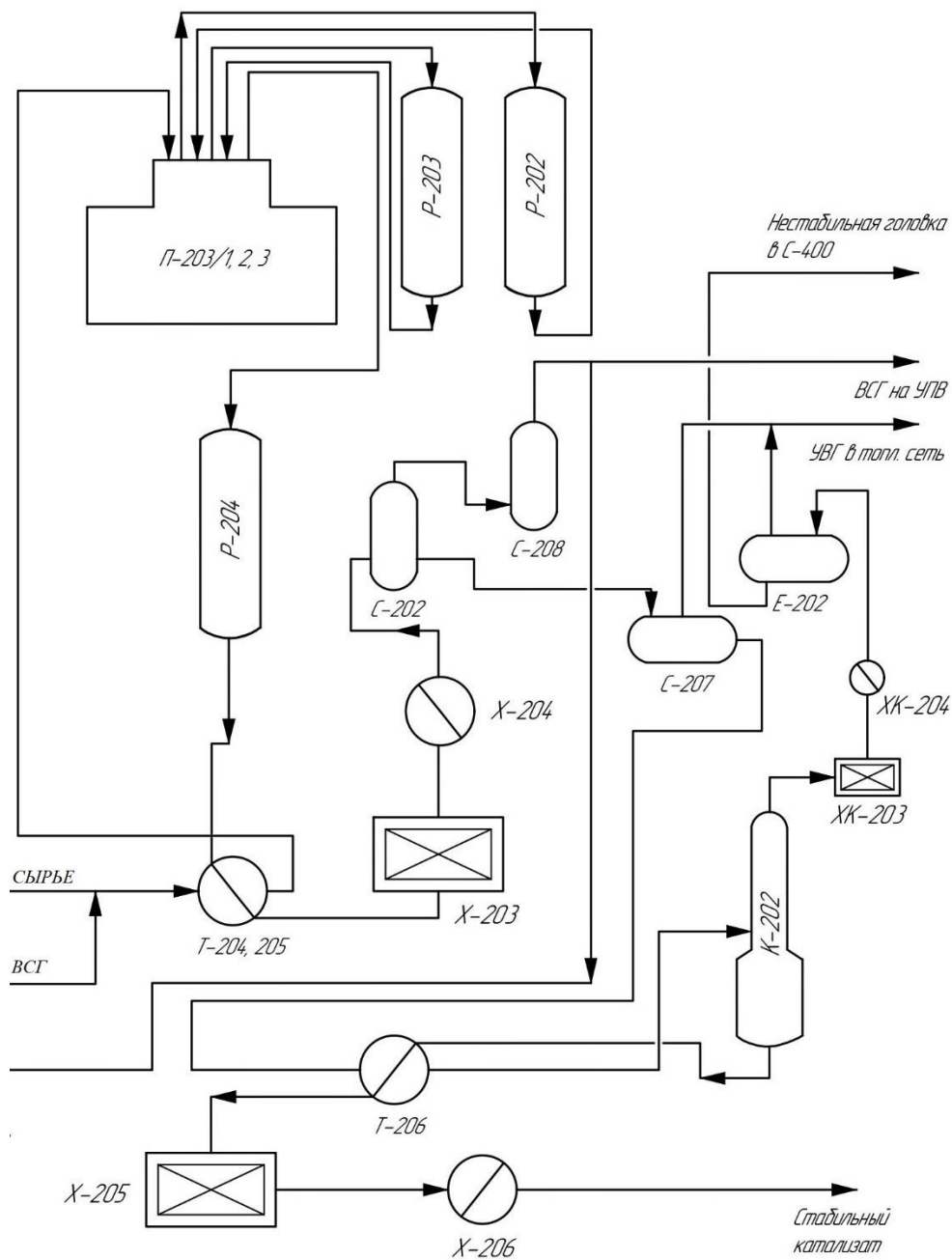


Рисунок 2.1 – Технологическая схема установки каталитического риформинга

Нагретая в печи П-203/І газосырьевая смесь поступает в первый реактор риформинга Р-202, где на катализаторе RG-682 А1.6 протекают реакции ароматизации, изомеризации и дегидроциклизации сырья, ведущие к повышению октановой характеристики сырья.

Далее газопродуктовая смесь из реактора Р-202 нагревается во второй ступени печи П-203/ІІ и поступает в реактор риформинга Р-203.

Вторая ступень печи П-203/ІІ двухкамерная. Газосырьевая смесь проходит 33 параллельными потоками первую камеру и 33 потоками вторую.

Несконденсировавшийся углеводородный газ из емкости Е-202 направляется в топливную сеть. Предусмотрен сброс газа стабилизации в факельную емкость Е-211 и в печь П-205 во время регенерации адсорбента в К-203, 204.

Стабильный катализат из куба колонны К-202 проходит через теплообменник Т-206, где отдает тепло нестабильному катализату, затем охлаждается в воздушном холодильнике Х-205, водяном холодильнике Х-206 и выводится с секции.

2.1.2 Технологическая установка процесса изомеризации бензиновых фракций

В процессе изомеризации происходит перегруппировка молекулярной структуры нормальных парафинов C_5-C_6 в парафины изостроения с более высоким октановым числом, которая осуществляется на катализаторе в среде водородсодержащего газа (ВСТ).

Изомеризация А100 (лицензионный процесс компании UOP) имеет производительность – 570 тыс. тонн в год. Сырьем для получения данной продукции является легкая нефтя от сплитера нефти.

В качестве катализатора изомеризации используется катализатор на основе хлорированного оксида алюминия, содержащего платиновый промотор I-84.

На принципиальной технологической схеме показано, что сырье последовательно проходит через два реактора Penex (рисунок 2.2). Тем не менее, в разные периоды эксплуатации каждый реактор может быть переведен в положение «первого» или «второго» реактора по направлению технологического потока. Проектная обходная линия реакторов дает возможность эксплуатировать только один реактор, когда это требуется.

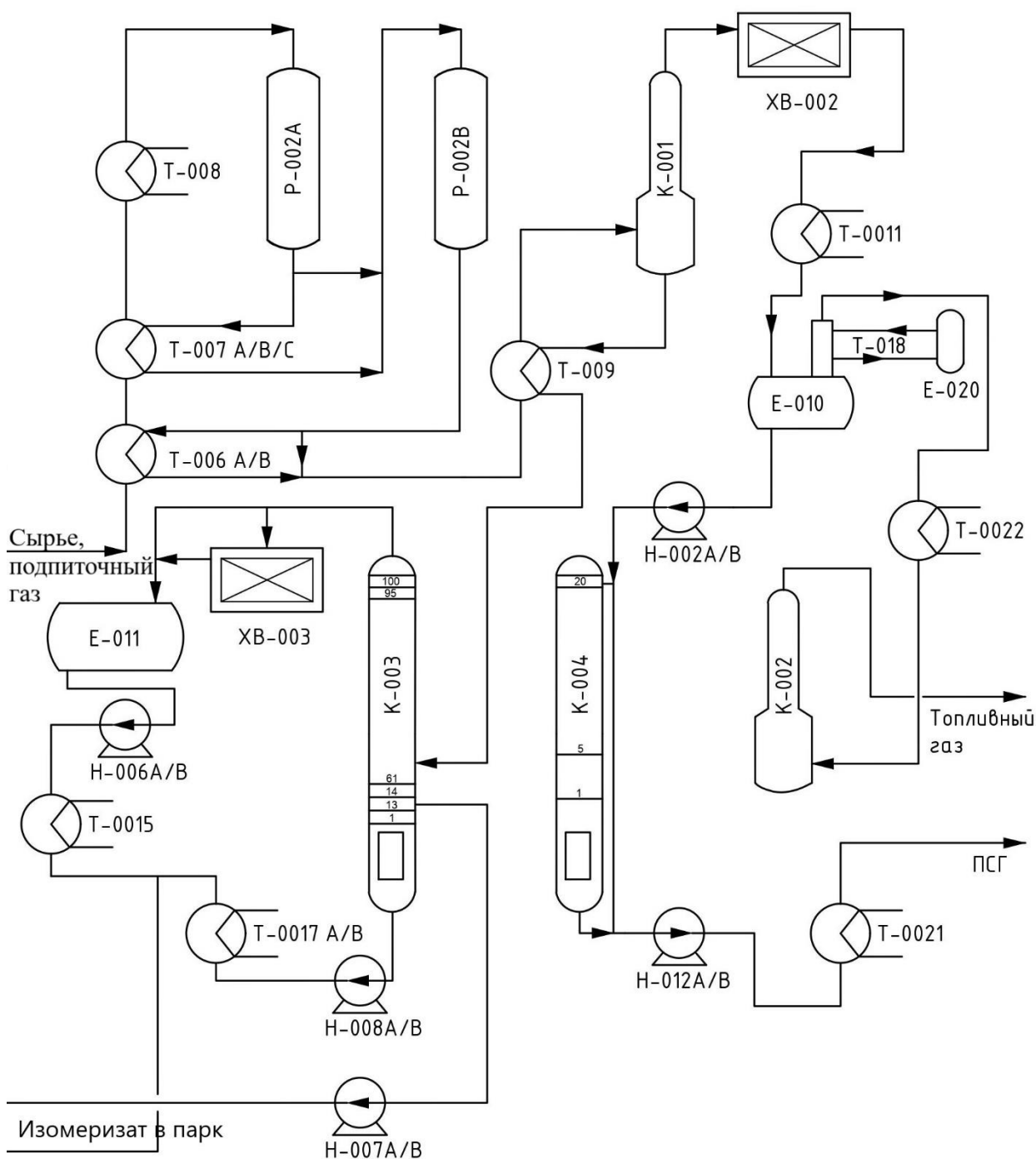


Рисунок 2.2 – Технологическая схема процесса изомеризации

При помощи насосов осушенное сырье при температуре ниже 38 °С смешивается с осушенным подпиточным газом и подается в межтрубное пространство теплообменника холодного смешанного сырья. Нагретое смешанное сырье до 72 °С в начале цикла (129 °С в конце цикла), за счет контакта с потоком газопродуктовой смеси на выходе «второго» реактора Penex P-002B, направляется в межтрубное пространство теплообменника, где нагревается до 112 °С в начале цикла (185 °С в конце цикла) за счет потока нагретой газопродуктовой смеси «первого» реактора.

После этого поток объединенного сырья нагревается до температуры реакции в нагревателе сырья, равной 140 °С в начале цикла или 203 °С в конце цикла, где в качестве теплоносителя нагревателя сырья используется пар высокого давления, охлажденный в пароохладителе высокого давления.

Смешанное сырье, поступающее от подогревателя, входит в «первый» по направлению потока реактор P-002A/B.

Поток от «первого» реактора P-002A/B направляется в трубное пространство теплообменника, а затем поступает во «второй» по направлению потока реактор P-002A/B.

Поток газопродуктовой смеси из «второго» реактора P-002A/B направляется в трубное пространство теплообменника, где она отдает часть тепла для нагрева потока смешанного сырья. Затем он поступает в стабилизационную колонну K-001 через теплообменник кубового продукта сырья стабилизационной колонны (межтрубное пространство).

Предусмотрена подача подпиточного газа в линию подачи объединенного сырья реакторов P-002A/B для охлаждения через клапан-регулятор. Подпиточный газ подается для аварийного снижения температуры в слоях катализатора реакторов.

В качестве промотора для восполнения потерь хлора в катализаторе подается поток перхлорэтилен в поток объединенного сырья. Из автоцистерны или стандартного контейнера перхлорэтилен перекачивается насосами для

перекачки хлоридов в емкость подачи хлорида, из которой он подается дозирующими насосами для перекачки хлоридов в трубопровод объединенного сырья.

Газопродуктовая смесь, подаваемая от теплообменника при температуре от 106 до 109 °С и давлении 1,61 МПа (16,45 кгс/см²), направляется в теплообменник (межтрубное пространство), где поток сырья нагревается до 138 °С за счет потока кубового продукта, выходящий из колонны К-001. Нагретый поток газопродуктовой смеси подается на 20-ю тарелку колонны К-001, где он разделяется на стабильные изомеризаты и газообразные компоненты.

Часть кубового продукта поступает в ребойлер, где нагревается паром ВД из охладителя пара ВД, и далее в виде «горячей струи» поступает под 1-ю тарелку колонны К-001.

Кубовый продукт К-001 направляется под собственным давлением к деизогексанизатору К-003 через трубное пространство теплообменника.

Пары головного погона направляются на охлаждение и конденсацию в конденсатор колонны стабилизации, после чего смесь жидкость / газ далее охлаждается в концевом холодильнике стабилизационной колонны и входит в емкость колонны стабилизации, где жидкая фаза отделяется от газообразной. Неконденсированные пары и газы, поступающие от емкости колонны стабилизации, направляются через холодильник сухого газа, далее поступают в нагреватель. После нагревателя сухой газ направляется в скруббер топливного газа К-002 для очистки.

Жидкая фаза из емкости насосами подается на орошение в верхнюю часть стабилизационной колонны. Часть жидкой фазы (СУГ) от емкости колонны стабилизации направляется к отпарной колонне СУГ К-004.

Стабильная смесь продукта, поступающая с куба стабилизационной колонны К-001 через теплообменник (трубное пространство) при температуре 96 °С и давлении 0,232 МПа (2,32 кгс/см²), подается на 61-ю тарелку К-003. В данной колонне смесь продукта разделяется на:

- пентановую фракцию: выводится с верха колонны и является компонентом конечного изомеризата;
- фракцию, насыщенную нормальным гексаном, с низким октановым числом: выводится в качестве бокового погона и возвращается в процесс для смешивания с сырьем;
- циклические углеводороды C_6 и углеводороды C_7 : отводятся с куба колонны в готовый изомеризат.

Пары пентановой фракции, поступающей сверху К-003 при температуре 70 °С, подаются в конденсатор, откуда продукт направляется в емкость при температуре 53 °С.

Пентановая фракция от емкости перекачивается насосами на орошение К-003, а балансовая часть направляется в коллектор готового изомеризата через холодильник изомеризата.

Боковой погон, перекачиваемый насосами, смешивается с отходящим потоком легкой нефти, выходящим из трубного пространства теплообменника, и направляется в холодильник водного охлаждения. После охлаждения в холодильнике сырья и доохладителе сырья боковой погон подается в осушители сырья, как компонент смешанного сырья для реакторов Ренех.

Кубовый продукт перекачивается насосами через холодильник кубового продукта в коллектор товарного изомеризата.

2.1.3 Технологическая установка компаундирования высокооктановых бензинов

Узел смешения бензинов предназначен для приема, накопления, компаундирования компонентов автомобильного бензина, вырабатываемых на установках ЛК-6У, КТ-1, изомеризации, УЗК, для приготовления товарных продуктов – автомобильных бензинов: АИ-80, АИ-92, АИ-95, АИ-98.

Компоненты бензинов получают на комплексных установках каталитического риформинга, каталитического крекинга, изомеризации, также на установке замедленного коксования в соответствии с технологическим регламентом. Качество компонентов должно соответствовать нормам.

Получение товарных автомобильных бензинов марок АИ-80, АИ-92, АИ-95, АИ-98 производится смешением отдельных компонентов бензинов в необходимых соотношениях. Качество товарных автомобильных бензинов марок АИ-80, АИ-92, АИ-95, АИ-98 должно соответствовать стандарту.

Перечень бензиновых фракций, производимых на нефтеперерабатывающем заводе:

- стабильный бензин каталитического риформинга С-200 ЛК-6У – компонент бензинов АИ-80, АИ-92, АИ-95, АИ-98;
- стабильный бензин каталитического крекинга С-300 КТ-1 – компонент бензинов АИ-80, АИ-92, АИ-95, АИ-98;
- изомеризат с установки изомеризации бензиновых фракций А100;
- газовый бензин газодифракционирующей установки С-400 ЛК-6У – компонент бензинов АИ-80, АИ-92;
- стабильный бензин установки замедленного коксования УЗК – компонент бензинов АИ-80;
- стабильный бензин установки гидроочистки дизельного топлива С-300 ЛК-6У – компонент бензинов АИ-80.

Технология производства товарных автомобильных бензинов марок АИ-80, АИ-92, АИ-95, АИ-98 включает стадии:

- получение компонентов автомобильного бензина на технологических установках по качеству, соответствующему нормам, и накопление их в промежуточных парках П-27-1, П-27-5, П-27-6, П-27-7;
- отстаивание компонентов товарного бензина от воды, удаление подтоварной воды;

- проведение анализов качества компонентов бензина, по результатам которых составляется рецептура компаундирования бензинов соответствующих марок;
- приготовление концентрата антиокислительной присадки «Агидол»;
- компаундирование смеси компонентов с введением концентрата антиокислительной присадки и накопление товарного продукта в товарных резервуарах;
- отстаивание товарного продукта от воды и механических примесей в резервуарах товарного парка.

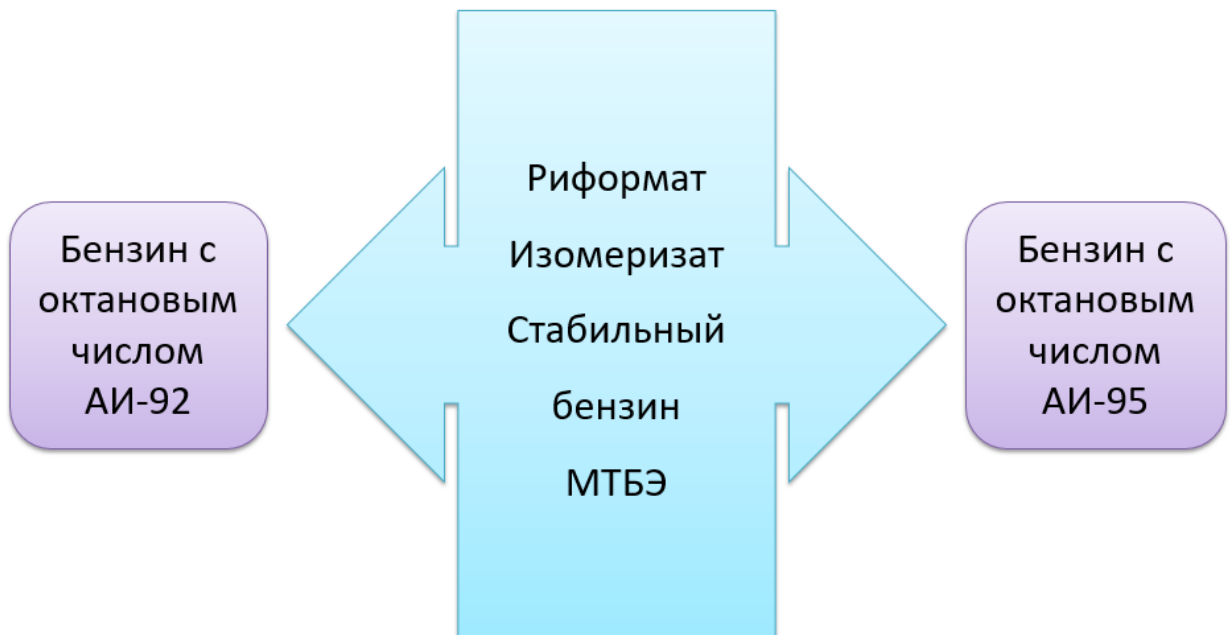


Рисунок 2.3 – Блок-схема компаундирования бензинов

Компаундирование компонентов товарных бензинов осуществляется в потоке при перекачке из парков П-27-1, П-27-5, П-27-6, П-27-7 в резервуары товарного парка:

- стабильный катализат каталитического риформинга, стабильный бензин каталитического крекинга или их смесь подаётся по линии 3/14 через регулирующий клапан, расход контролируется массометром «Optimass 7300»;

– стабильный бензин установки замедленного коксования, стабильный бензин или их смесь подаётся по линии через регулирующий клапан, расход контролируется массометром «Optimass 7300»;

– изомеризат с установки изомеризата бензиновых фракций подается по линии через регулирующий клапан, расход контролируется массометром «Optimass 7300»;

– газовый бензин газофракционирующей установки комплекса каталитического крекинга подаётся по линии через регулирующий клапан, расход контролируется массометром «Optimass 7300»;

– присадка N-метиланилин из парка П-27-2/1 подаётся по линии через регулирующий клапан, расход контролируется массометром «Optimass 7300»;

– расчётное количество присадки МТБЭ из резервуара Р-3 парка П-27-1 подаётся непосредственно в парк П-100 (два резервуара объемом 2000 м³ каждый предназначены для приготовления бензина марок АИ-95, АИ-98), в котором происходит её смешение с компонентами бензина в процессе циркуляции.

В резервуарах парков П-27-1, П-27-6 происходит накопление и хранение бензиновых фракций установки каталитического риформинга, в резервуарах парка П-27-7 – стабильного бензина комплекса каталитического крекинга, в резервуарах парка П-27-5 – стабильного бензина установки замедленного коксования.

Основными физико-химическими и эксплуатационными показателями автомобильных бензинов являются: октановое число, содержание сернистых соединений, давление насыщенных паров, фракционный состав.

Компаундирование компонентов бензина производится (при известном качестве компонентов) после проведения соответствующих расчетов по одному из показателей качества.

Количественное соотношение компонентов бензинов установок каталитического риформинга, комплекса каталитического крекинга, установки изомеризации и установки замедленного коксования, и

октаноповышающих присадок N-метиланилин, МТБЭ в товарной смеси определяется расчетным путем в зависимости от октанового числа, содержания общей и меркаптановой серы, давления насыщенных паров, фракционного состава компонентов. Показатели качества: октановое число, содержание общей и меркаптановой серы, - при расчетах подчиняются правилу аддитивности.

Приготовление концентрата антиокислительной присадки осуществляется на УСБ в емкостях, где присадка растворяется в бензине (смесь стабильного катализатора каталитического риформинга и стабильного бензина каталитического крекинга). Количество присадки, подаваемой в емкость, должно соответствовать не менее 0,01 – 0,03 % массовых на единицу массы бензина каталитического крекинга и бензина коксования, куда необходимо вводить присадку.

2.2 Метод математического моделирования для совершенствования действующих технологий производства бензинов

Исследование механизмов, режимов, условий и макрокинетических закономерностей процессов производства моторных видов топлива представляет фундаментальную проблему. В существующих технологиях приготовления моторных топлив (бензинов и дизельных топлив) не учитывается химическое взаимодействие между самостоятельными компонентами смеси. Это приводит к расхождению расчетных данных и полученных экспериментально. В результате этого происходит ухудшение качества товарных бензинов, дизельных топлив и снижение экономической эффективности за счет перерасхода дорогостоящих компонентов, используемых в приготовлении. Математические модели, не учитывающие нестационарность промышленных процессов, не обладают прогнозирующей способностью, допустим, не учитывают изменение углеводородного состава

сырья и активности катализатора. На основе подобных моделей базируются такие, например, программные продукты, как HYSYS, PIMS, CHEMCAD.

2.2.1 Разработка математической модели для действующей установки каталитического риформинга

Для разработки математической модели требуется определить основные химические реакции, протекающие в ходе процесса каталитического риформинга, термодинамические параметры, которые проходят в реакторе (энтальпия, энергия Гиббса, энтропия, степень превращения вещества).

2.2.1.1 Основные химические реакции процесса риформинга

Глубокое изменение углеводородного состава топливных фракций происходит в результате реакций превращения сырья в продукт с преимущественным образованием и накоплением ароматических углеводородов [45].

2.2.1.2 Расчет основных термодинамических параметров компонентов и реакций

Термодинамический анализ реакций проводится для определения возможности протекания той или иной стадии [46, 47]. Проводится расчет энергий Гиббса ΔG , констант равновесия реакций K_p , энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) реакций (рисунок 2.4) [47].:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S, \\ \ln(K_p) &= -\frac{\Delta G}{RT}.\end{aligned}\tag{2.1}$$

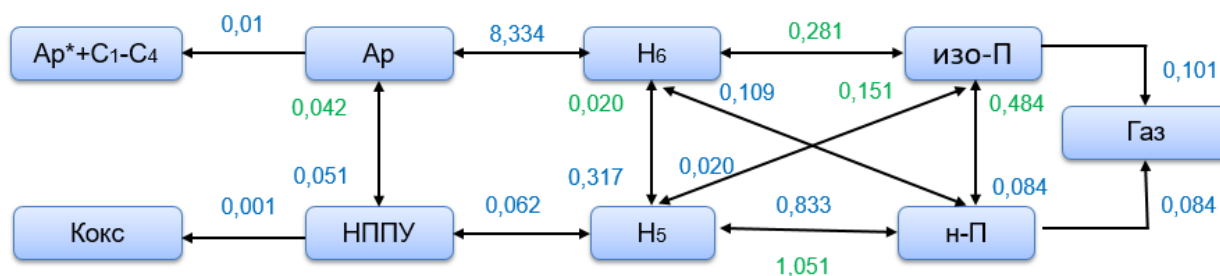


Рисунок 2.4 – Формализованная схема механизма превращений процесса каталитического риформинга бензинов, где цифрами обозначены значения констант скоростей основных реакций (s^{-1}) (при $T = 753 \text{ K}$, $P = 1,6 \text{ МПа}$)

Проверка адекватности компьютерно-реализованной программы проводилась при сравнении расчетных и промышленных данных пробега с установки каталитического риформинга (таблица 2.1).

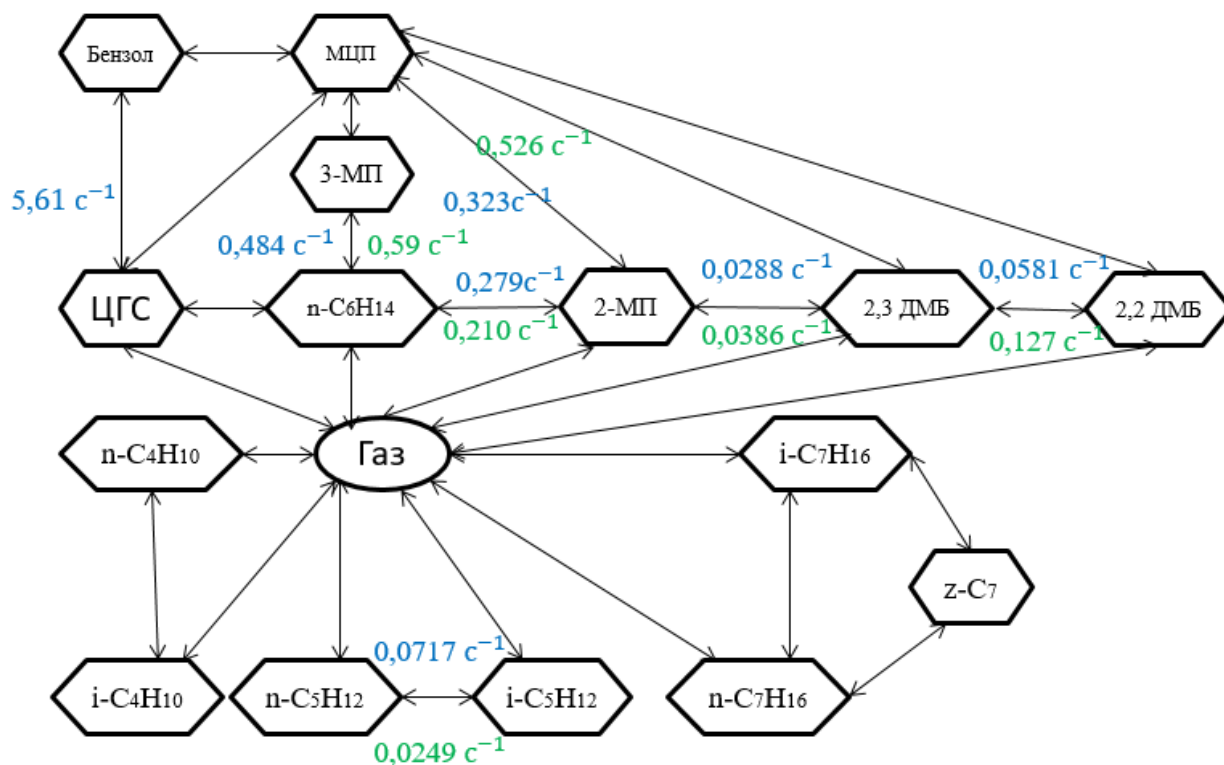
Таблица 2.1 – Относительная погрешность при расчете на математической модели каталитического риформинга

Показатели	Групповой состав катализата		Относительная погрешность, %
	расч.	промыш.	
н-парафины	11,17	10,6	0,05
изо-парафины	21,75	21,57	0,01
Нафтены-5	2,7	0,7	2,86
Нафтены-6	0,53	2,33	-0,77
Ароматика	63,85	63,8	0,00
ОЧИ	95,2	97,5	-0,02

Относительная погрешность по расчетам на программе математического моделирования каталитического риформинга не превышает 3 %, что свидетельствует об адекватности системы и позволяет с высокой точностью описывать технологический процесс.

2.2.2 Расчет кинетических параметров процесса изомеризации

Была учтена схема превращений углеводородов, в которой компоненты фракции $C_5 - C_6$ представлены индивидуально, а компоненты фракции C_{7+} из-за малой концентрации в сырье, формализовано.



МЦП – метилциклопентан; МП – метилпентан; БЗ – бензол; ЦГС – циклогексан; ДМБ – диметилбутан

Рисунок 2.5 – Формализованная схема механизма превращений процесса изомеризации пентан-гексановой фракции, где цифрами обозначены значения констант скоростей основных реакций изомеризации пентан-гексановой фракции

Проверка системы на адекватность проводилась сравнением расчетных и промышленных показателей с промышленной установкой (таблица 2.2). Реализация математической модели изомеризации легких бензиновых фракций выполнена в среде Delphi 7.0.

Таблица 2.2 – Оценка адекватности модели процесса изомеризации

Показатель	Изомеризат, % масс.		Относительная погрешность, %
	расч.	промыш.	
ОЧИ	84,22	84,47	0,00
nC ₄	0,03	0	0,00
i-C ₄	0,25	0,83	-0,70
nC ₅	2,91	3,53	-0,18
iC ₅	10,55	10,77	-0,02
nC ₆	5,54	6,91	-0,20
2MC ₅	13,93	0	0,00
3MC ₅	7,38	9,98	-0,26
22MC ₄	24,14	15,98	0,51
23MC ₄	7,43	17,51	-0,58
CC ₅	4,57	6,35	-0,28
MCC ₅	12,63	10,87	0,16
CC ₆	7,59	15,68	-0,52
Benzene	0,77	0	0,00

Как видно из таблицы 2.2, относительная погрешность по расчетам на математической модели от действительных не превышает 1 %. Следовательно, компьютерная программа является способной описать реальный процесс изомеризации.

Выводы по главе 2

1. Используемая формализованная схема превращения углеводородов в процессах каталитического риформинга и изомеризации содержит индивидуальные и групповые компоненты, объединенных на основе их физико-химических свойств.

2. Определены кинетические закономерности протекания процессов каталитического риформинга и изомеризации легких бензиновых фракций, которые, численно выражены константами скоростей химических реакций: реакции дегидрирования циклоалканов в ароматических углеводородах ($8,334 \text{ с}^{-1}$) на порядок превышают константы скорости реакций гидрокрекинга и дегидроциклизации нормальных парафинов ($0,084 \text{ с}^{-1}$ и $0,833 \text{ с}^{-1}$) в процессе риформинга; реакция 3-метилпентана в н-гексан ($0,590 \text{ с}^{-1}$) в несколько раз

превышает константы скорости реакции изопентана в н-пентан и 2-метилпентан в 2,3-деметилбутан ($0,0249 \text{ с}^{-1}$ и $0,0288 \text{ с}^{-1}$) в процессе изомеризации. Кинетические закономерности реакции перегруппировки молекулярной структуры нормальных парафинов C_5-C_6 в парафины изостроения в процессе изомеризации на хлорированном оксиде алюминия, содержащем платиновый промотор I-84 в среде водородсодержащего газа.

3. Проведена оценка адекватности работы математической модели на промышленных данных. Относительная погрешность не превышает 3 % для расчета процесса каталитического риформинга (таблица 2.1) и 1 % для компьютерной модели процесса изомеризации (таблица 2.2).

Глава 3. Определение эффективности различных технологий процесса изомеризации методом математического моделирования

Эффективность изомеризации бензиновых фракций по трем технологиям была определена с использованием компьютерной моделирующей системы. Сырье – гидроочищенная легкая нефтя.

Процесс изомеризации в данной технологии является одним из самых легко встраиваемых звеньев в общую цепочку НПЗ с целью производства высокооктановых компонентов топлив.

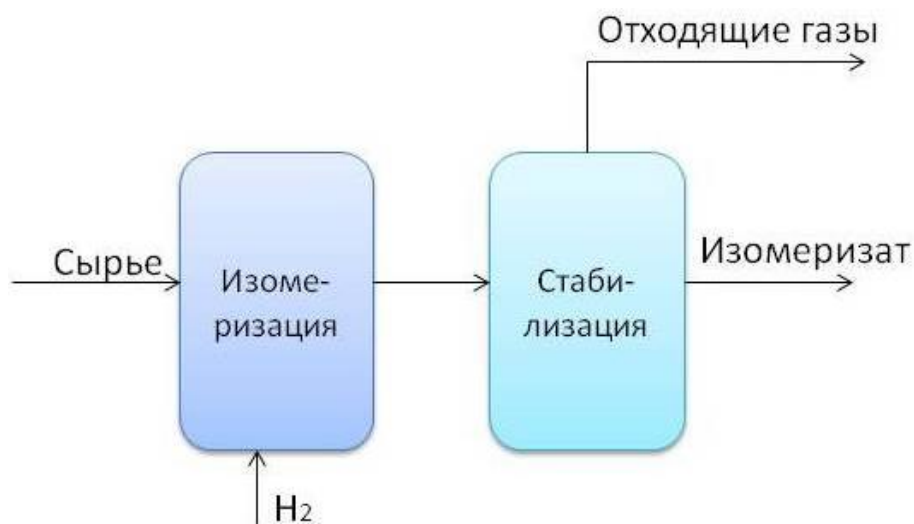


Рисунок 3.1 – Блок-схема процесса изомеризации по технологии «за проход»

По результатам расчета на программе, октановое число изомеризата по исследовательскому методу составляет 80,5.

Схема процесса позволяет доработать установку, включив в технологическую схему обе колонны деизопентанизации и деизогексанизации (с ДИП и ДИГ) [49-52].

На основании полученных данных можно заключить, что изомеризация с дополнительной колонной ДИГ позволяет увеличить ОЧИ на 8 – 8,5 пунктов.

Однако это не единственная технология для повышения октанового числа. Ниже рассмотрим технологию с рециклом по углеводородам C_5 - C_6 .

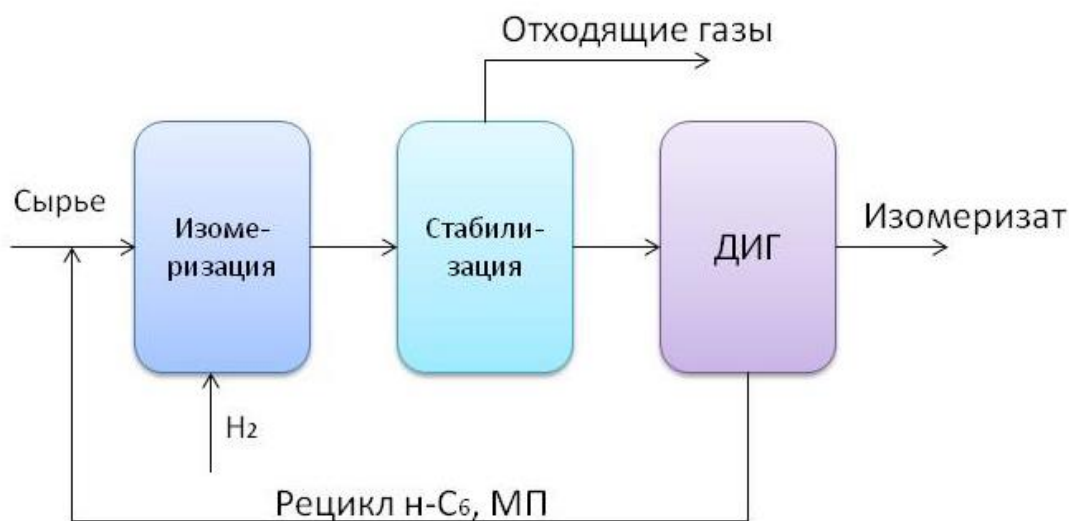


Рисунок 3.2 – Блок-схема процесса изомеризации с рециклом по гексану и метилпентанам

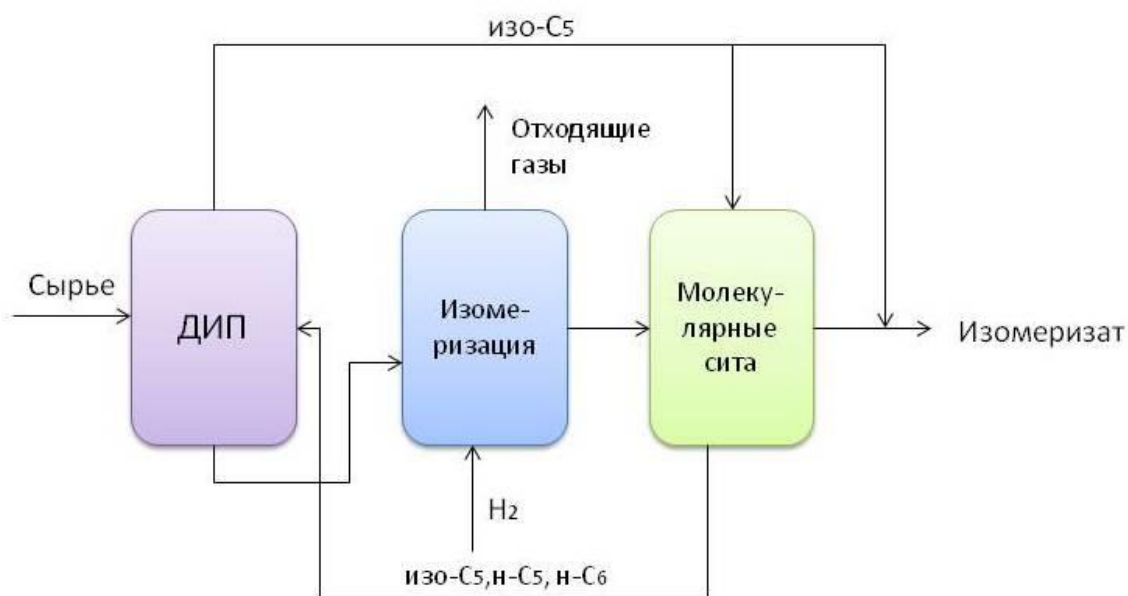


Рисунок 3.3 – Блок-схема процесса изомеризации с адсорбцией на молекулярных ситах с колонной ДИП

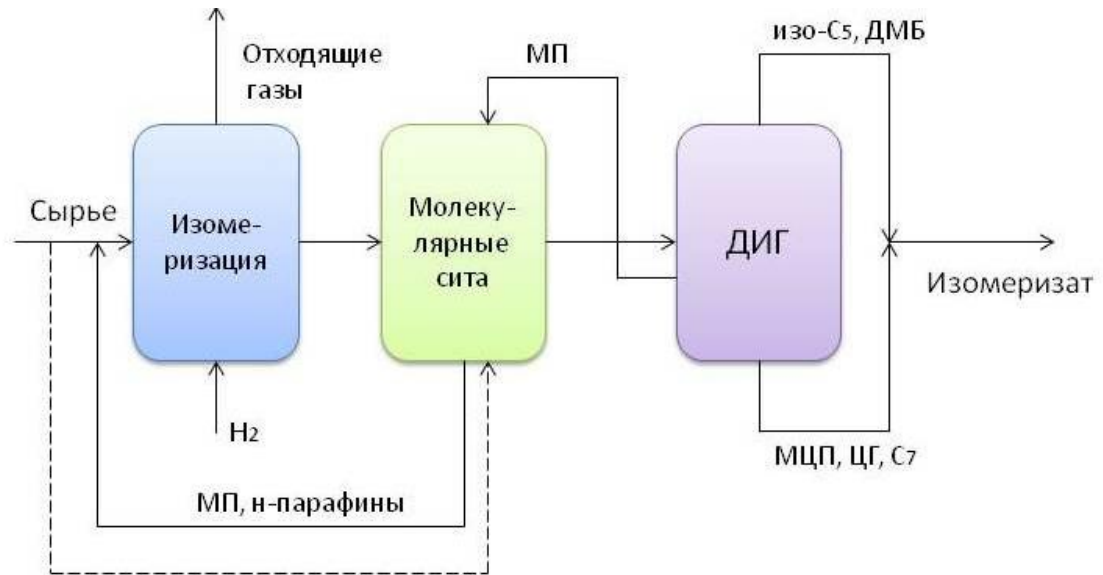


Рисунок 3.4 – Блок-схема процесса изомеризации с адсорбцией на молекулярных ситах с колонной ДИГ

Сравнительная оценка трех технологий процесса изомеризации приведена в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Показатели октанового числа (ОЧИ) по трем технологиям изомеризации

№ эксперимента	ОЧИ изомеризата		
	по технологии «за проход»	С рециклом по гексанам и метилпентанам	С рециклом по углеводородам C ₅ -C ₆
1	80	89,54	90,34
2	80,73	88,74	90,68
3	80,82	89,1	91,09
4	80,53	88,3	90,38
5	80,36	88,37	91,97

Увеличение октанового числа в положительную сторону происходит:

- по технологии «за проход» на 11–12 пунктов;
- в количестве 17–20 пунктов с рециклом по гексанам и метилпентанам;
- с рециклом по углеводородам C₅-C₆ на 18–24 пункта.

Технологии с рециклом дают возможность экономить сырье за счет увеличения глубины переработки непрореагировавших фракций (гексан, метилпентан, углеводороды C_5-C_6).

3.1 Влияние состава сырья на продукт изомеризации легких бензиновых фракций

Для определения эффективности технологии изомеризации необходимо учитывать состав исходного сырья, т.к. он влияет на степень превращения сырья в продукт. Применение математической модели позволяет количественно определить зависимость октанового числа изомеризата от состава сырья, при одинаковых технологических условиях (таблицы 3.2 – 3.4).

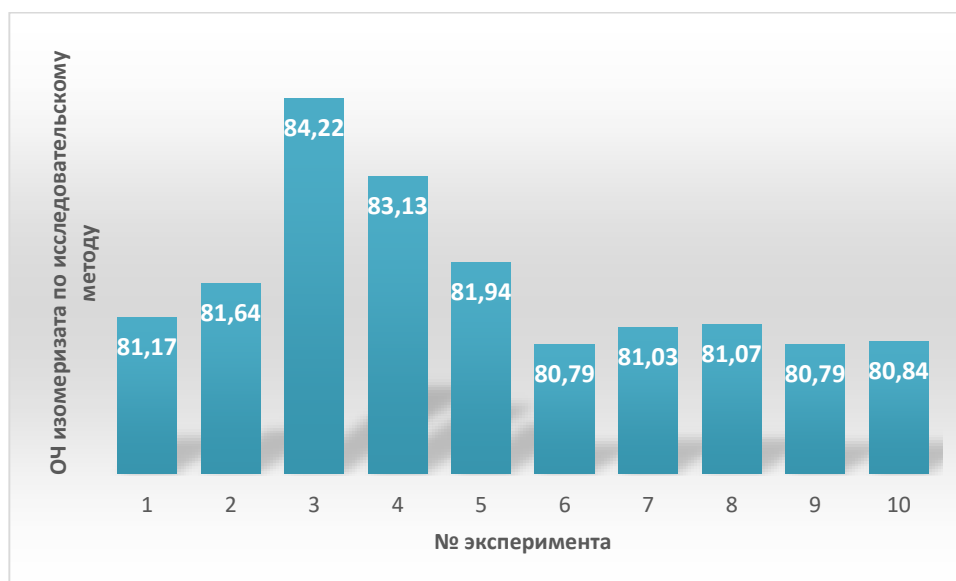


Рисунок 3.5 – Зависимость ОЧИ изомеризата от состава сырья

Как видно из рисунка 3.6, ОЧИ изомеризата колеблется от 80 до 84 пунктов. Наибольшие значения ОЧИ имеют 3, 4, 5 сырье - от 81,94 до 84,22. Как показывает рисунок 3.7, содержание н-гексана в сырье для экспериментов 4,5 составляет порядка 45 масс.%. Соответственно, чем выше содержание н-гексана в сырье, тем выше ОЧИ изомеризата.



Рисунок 3.6 – Содержание н-гексана в сырье (масс. %)

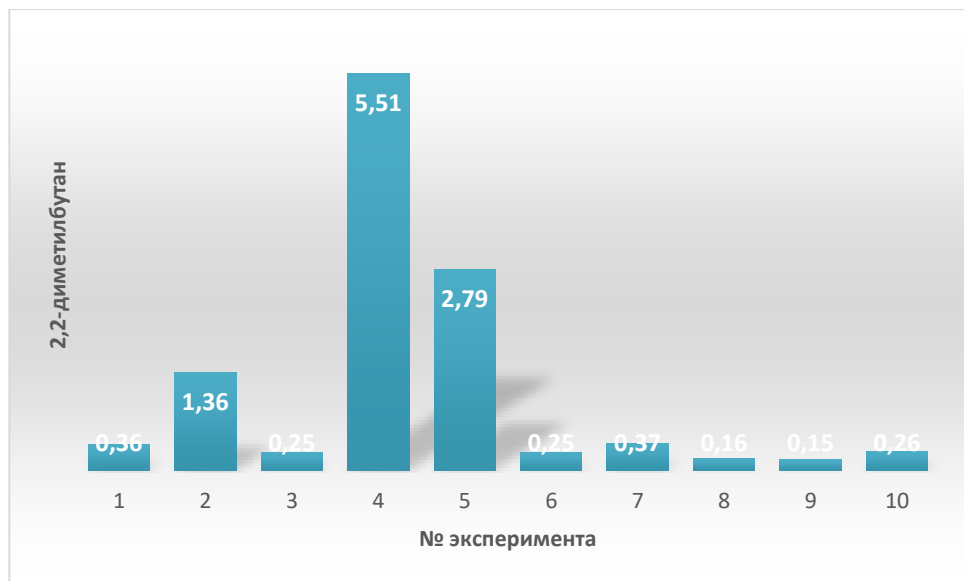


Рисунок 3.7 – Содержание 2,2-диметилбутана в сырье (масс. %)

Высокое содержание 2,2-диметилбутана в 4 и 5 сырье положительно сказывается на октановом числе продукта, т.к. данный углеводород имеет высокое ОЧИ 91,8 [51].

Низкое количество 2-метилпента в сырье способствует повышенному значению ОЧИ изомеризата, на экспериментах 3,4,5 можно проследить данную зависимость.

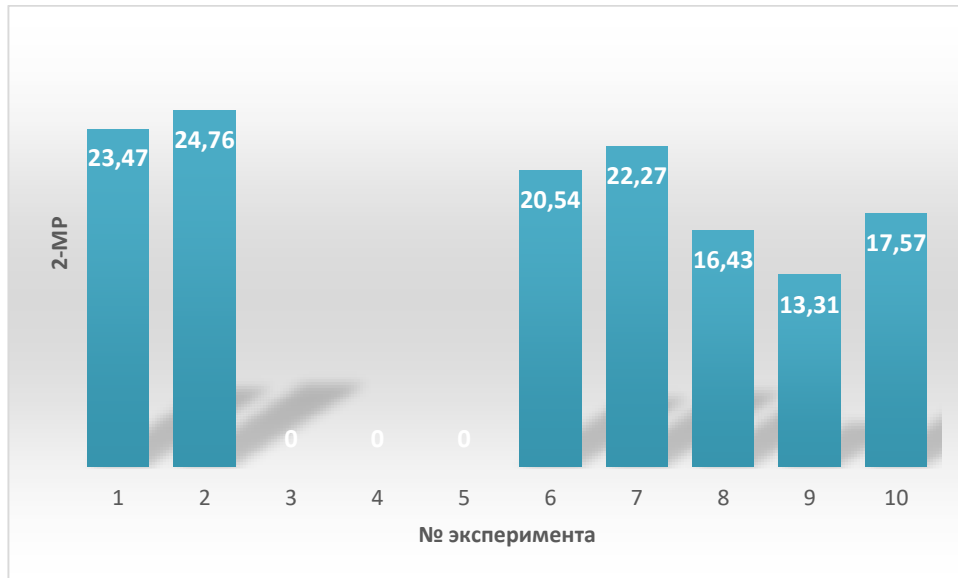


Рисунок 3.8 – Содержание 2-метилпентана в сырье, масс. %

Однако сырье в 3 эксперименте не подчиняется общему закону, т.к. содержит большое количество циклогексана 4,7 масс. % и 2,3-диметилбутана 19,25 масс. %, в то время как в других экспериментах сырья циклогексан не превышает 1,3 масс. %, 2,3-диметилбутана 7,5 масс. %, либо отсутствуют и вовсе.

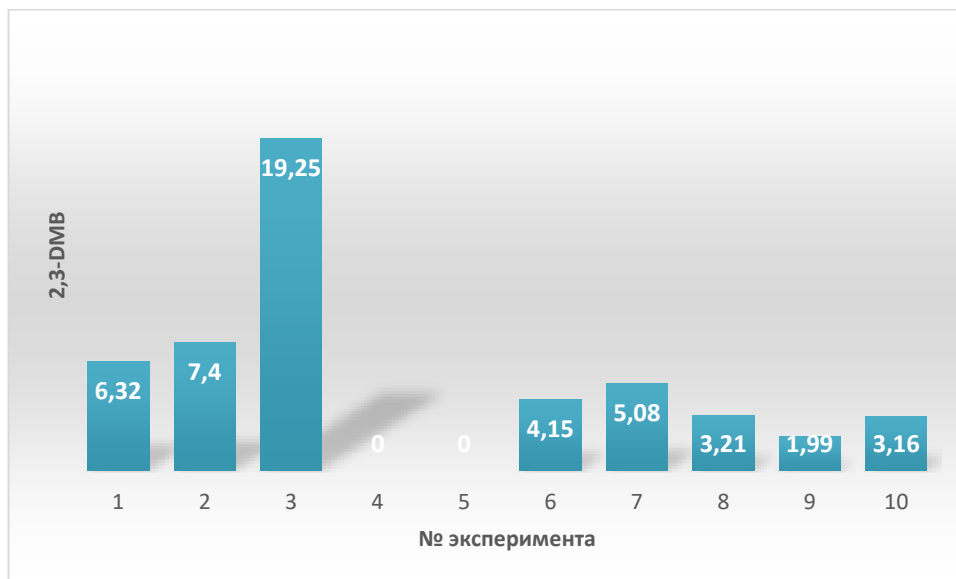


Рисунок 3.9 – Содержание 2,3-диметилбутана в сырье, масс. %

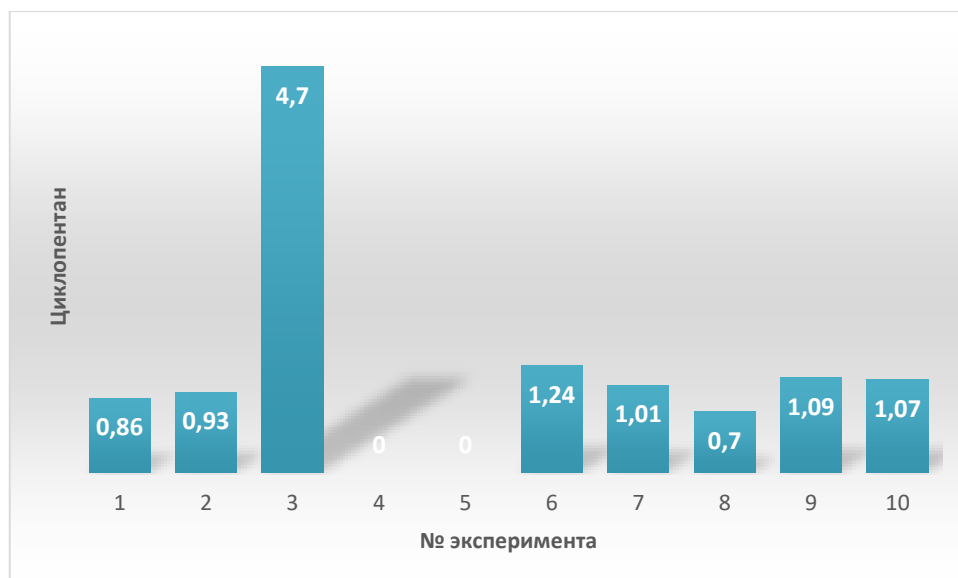


Рисунок 3.10 – Содержание циклогексана в сырье, масс. %

Таким образом, содержание в сырье н-гексана, 2,2-диметилбутана, 2,3-диметилбутана, циклогексана увеличивает ОЧИ продукта изомеризации.

3.2 Зависимость продукта изомеризации от технологических условий протекания процесса

3.2.1 Влияние температуры процесса

Процесс изомеризации легких бензиновых фракций протекает при низких температурах, которые обеспечивают максимальный выход по целевым реакциям изомеризации. Количество побочных реакций возрастает с температурой процесса. Следовательно, важно найти состояние равновесия, при котором побочные реакции не будут препятствовать значительному выходу изомеризата. По исследованиям влияния температуры на процесс изомеризации изменения проходили в пределах технологического регламента 120 – 210 °С. Результаты прогнозных расчетов на программе представлены на рисунке 3.11 – 3.12.

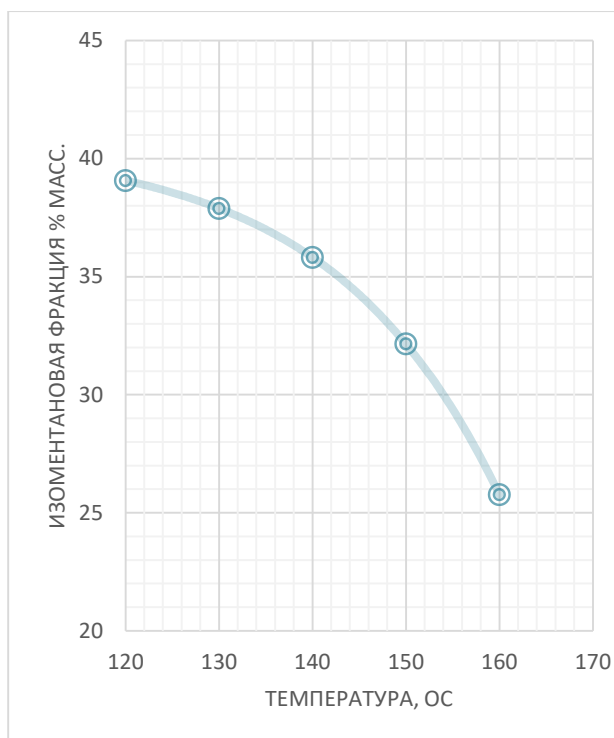


Рисунок 3.11 – Выход
изопентановой фракции, % масс.

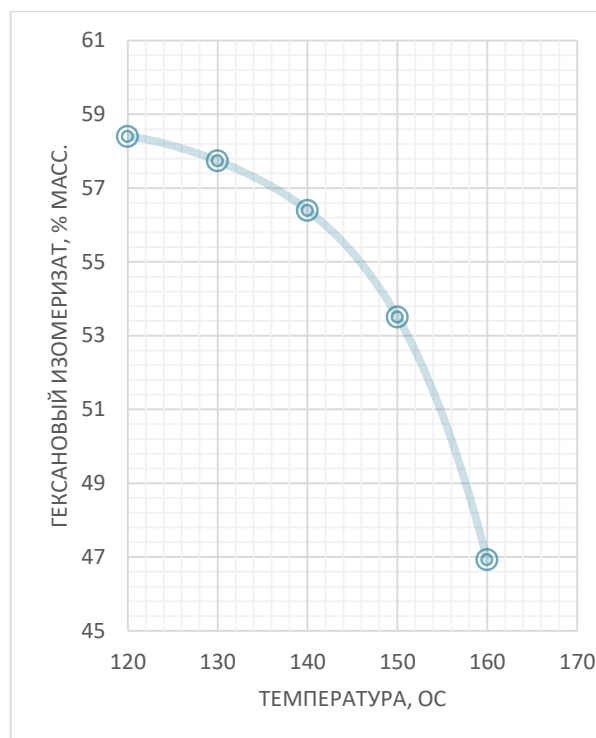


Рисунок 3.12 – Выход
гексанового изомеризата, % масс.

Оптимальное значение температуры для рассматриваемого сырья лежит в пределах 120-130 °C в первом реакторе. При повышении температуры увеличивается количество побочных реакций изомеризации.

3.2.2 Влияние давления

Зависимость процесса изомеризации от давления рассчитывалась согласно технологическому регламенту в пределах 3,03-3,54 МПа. Результаты расчета представлены на графике 3.14.

При повышении давления в реакторе уменьшается содержание изопентана, 2,2-ДМБ и 2,3-ДМБ в изомеризате. Постепенно увеличивается число побочных реакций процесса гидрирования, что в совокупности уменьшает ОЧИ продукта.

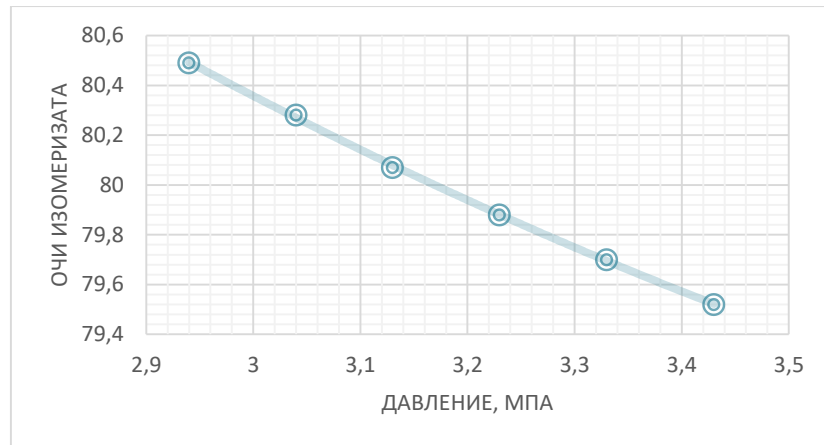


Рисунок 3.13 – Зависимость ОЧИ изомеризата от давления, МПа

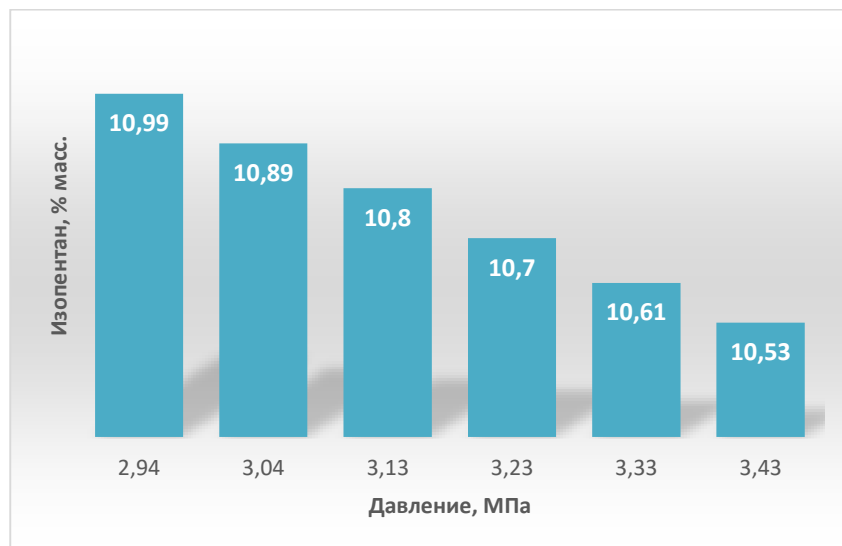


Рисунок 3.14 – Содержание изо-пентана в изомеризате в зависимости от давления процесса изомеризации



Рисунок 3.15 – Содержание 2,2-диметилбутана в продукте при различном давлении процесса

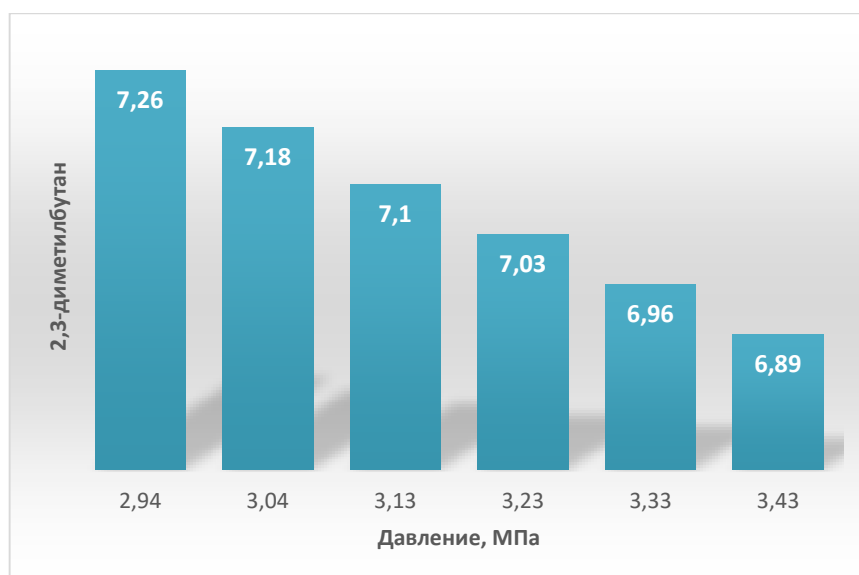


Рисунок 3.16 – Содержание 2,3-ДМБ в продукте изомеризации в зависимости от давления

Выводы по главе 3

Математическое моделирование процесса изомеризации реализовано в среде Delphi 7.0. Определена эффективность различных технологий процесса изомеризации методом математического моделирования.

Для анализа эффективности различных технологий было взято 10 экспериментальных проб с различными составами сырья и технологическими параметрами протекания процесса.

По схеме «за проход» показатель октанового числа в среднем составляет 80,5 пунктов. При работе установки изомеризации по данной схеме идет полное использование водорода, однако прирост октанового числа минимальный. Установка изомеризации в данном исполнении проста и не требует значительных затрат при ее вводе в технологическую цепочку завода.

Расчеты, проводимые по схеме с рециклом по гексану и метилпентанам, обеспечивают прирост октанового числа на 8-9 пунктов в сравнении со схемой «за проход». Данная схема подразумевает установку дополнительной колонны деизогексанизации после основных реакторов изомеризации.

Однако для увеличения глубины переработки непрореагировавших фракций нефтяного сырья требуется более эффективная установка. Технология с рециклом по углеводородам C_5 - C_6 решает эту задачу. Так, прирост ОЧИ составляет 18-24 пункта от ОЧИ нефтяного сырья.

Проведен анализ влияния углеводородного состава сырья и технологических параметров на качество продукта изомеризации. Содержание в сырье н-гексана порядка 40 % масс., 2,2-диметилбутана выше 3 % масс., 2,3-диметилбутана около 20 % масс., циклогексана больше 4 % масс. увеличивает ОЧИ продукта изомеризации, относительно других экспериментов.

На процесс изомеризации благоприятно влияет низкая температура, низкое давление. Важно найти параметры равновесия всей системы, т.к. реакции изомеризации экзотермичны. Благоприятные технологические условия протекания процесса изомеризации:

- температура: 120 - 130 °С;
- давление: 3,03-3,14 МПа.

Глава 4. Анализ промышленной эксплуатации Pt-Re катализатора риформинга на промышленной установке методом прогностического моделирования

Основными каталитическими процессами производства бензинов, дизельных и авиационных топлив являются гидрокрекинг, гидроочистка каталитический крекинг, депарафинизация, изомеризация, алкилирование и риформинг

Учет процесса дезактивации в процессе эксплуатации платиносодержащих катализаторов риформинга вследствие закоксовывания кислотных и металлических центров осуществляется при построении модели через функцию дезактивации:

$$K'_{jm} = K_{jm} \cdot F_m, \quad (4.1)$$

$$K'_{jk} = K_{jk} \cdot F_k, \quad (4.2)$$

где 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 катализаторов.

$$F_m = A_m \cdot e^{-b_m \cdot C_k}, \quad (4.3)$$

$$F_k = A_k \cdot e^{-b_k \cdot C_k}, \quad (4.4)$$

где A_m , A_k , b_m , b_k – параметры дезактивации (коэффициент отравления), определяемые из экспериментальных данных;

C_k – концентрация кокса на катализаторе (определяется из уравнений основных реакций, т. к. кокс – продукт реакции).

Кинетика спекания катализатора выражается уравнением:

$$\frac{dD}{dt} = -k(T)D^n, \quad (4.5)$$

где D – относительная дисперсность платины $\left(D = \frac{D'}{D_0} \right)$;

D_0 – начальная дисперсность платины;

t – астрономическое время;

$k(T)$ – константа скорости процесса спекания; T – температура спекания.

$$K = K_0(T) e^{-\frac{Ed}{RT}}, \quad (4.6)$$

где Ed – энергия активации спекания;

T – температура регенерации катализатора;

K_0 – зависит от химического состава катализатора и оценивается по экспериментальным данным.

Разность термодинамических потенциалов мелких и крупных частиц выступает в роли движущей силы спекания.

Реакции риформинга протекают по бифункциональному механизму. Баланс между реакциями зависит от старения катализатора, который в свою очередь влияет на селективность всего процесса.

Если размер кристаллитов оказывает влияние на скорость реакции и ее селективность, то это приводит к изменению соотношения центров на металле. Однако электронные свойства мельчайших кристаллов отличаются от электронных свойств металла в объеме. Кинетические модели старения катализатора прослеживают протекание структурно-чувствительных реакций дегидроциклизации, изомеризации и гидрокрекинга парафиновых углеводородов и описываются:

$$\frac{K_1}{K_1^0} = K_{01} e^{-l_1 D}, \quad (4.7)$$

$$\frac{K_2}{K_2^0} = K_{02} e^{-l_2 D}, \quad (4.8)$$

$$\frac{K_2}{K_2^0} = K_{03} ch(l_3 D) \quad (4.9)$$

Здесь l_1, l_2, l_3 – скорости необратимой дезактивации катализатора за счет старения; K_0 – энтропийный фактор процесса спекания; K_1, K_2, K_3 – константы скоростей структурно-чувствительных реакций (дегидроциклизации, изомеризации и гидрокрекинга соответственно); K_1^0, K_2^0, K_3^0 – константы скоростей структурно-чувствительных реакций без учета процесса старения катализатора.

Математическая модель каталитического риформинга бензинов на полиметаллических катализаторах выражает динамический процесс уменьшения активности и селективности промышленных катализаторов с течением времени. Именно нестационарная кинетика предопределяет выбор катализатора для каждого процесса на основе модели, адекватно описывающей реальный процесс. Использование такого рода математических моделей позволяет смоделировать эксплуатацию катализатора не только в конкретных стационарных условиях, но и прогнозировать динамику его дезактивации и отравления в процессе эксплуатации. В связи с этим достоверность прогноза каталитических свойств системы повышается.

Теоретической базой для тестирования и сравнительного анализа катализаторов риформинга бензинов являются кинетические закономерности, которые определены решением обратной кинетической задачи. Данные закономерности подтверждают правильность выбора уровня детализации механизма протекания реакций дегидрирования и изомеризации нафтеновых углеводородов, гидрокрекинга, дегидроциклизации и изомеризации парафинов, а также реакций коксообразования.

В Таблице 4.1 приведены результаты решения обратной кинетической задачи для катализаторов серии RG.

В результате сравнительного анализа катализаторов выявлено увеличение селективности RG-682. Данные подтверждены снижением

констант скоростей химических реакций гидрокрекинга парафинов, гидрогенолиза нафтенов. В то же время возросли скорости реакций изомеризации и парафинов, и нафтенов. Незначительное изменение наблюдается в скоростях дегидроциклизации парафинов.

Таблица 4.1 – Константы скоростей химических реакций на катализаторах серии RG (в относительных единицах)

Реакция	Катализатор		
	RG-492, 582	RG-682	ПР-71
гидрокрек <i>n</i> -П	3,2	1,8	1,8
<i>n</i> -П → <i>изо</i> -П	1,2	1,3	1,7
<i>изо</i> -П → <i>n</i> -П	1,1	1,1	1,2
<i>H</i> -П → <i>H</i> -6	3,1	3,1	3,0
гидрокрек <i>изо</i> -П	7,3	4,15	3,2
<i>изо</i> -П → <i>H</i> -6	6,4	6,7	6,7
<i>H</i> -5 → <i>изо</i> -П	3,4	2,3	2,2
<i>H</i> -6 → <i>H</i> -5	0,1	0,3	0,2
<i>H</i> -6 → Ар	0,6	0,4	0,5
Ар → <i>H</i> -6	0,2	0,2	0,1
<i>H</i> -П → <i>H</i> -5	4,8	5,4	5,5
<i>изо</i> -П → <i>H</i> -5	4,6	4,9	5,4
<i>H</i> -5 → <i>H</i> -6	1,6	3,7	3,8
<i>H</i> -5 → <i>n</i> -П	0,84	0,85	0,5

Развитие цифровых технологий дает возможность для решения задач обоснованного выбора и сравнительной оценки эффективности Pt-катализаторов, которые основаны на разработанной нестационарной кинетической модели процесса каталитического риформинга. Точность расчетов и получение достоверных результатов определяется правильностью формирования формализованного механизма многокомпонентного процесса каталитического риформинга на Pt-катализаторах. Исходя из выполненных исследований, на установке риформинга был загружен катализатор RG-682.

Исследования показали, что катализаторы из серии ПР-71, 81 обладают высокой селективностью в отношении протекания реакций дегидроциклизации и парафинов, что является важным показателем для

переработки высокопарафинистого сырья Павлодарского нефтехимического завода.

Таблица 4.2 – Анализ работы катализатора RG-682 в сравнении с системой катализаторов RG 492, 582

Катализатор	RG 492, 582	RG 492, 582	RG 492, 582	RG 492, 582	RG-682	RG-682
Активность	0,95	0,86	0,87	0,85	1,22	1,12
Перераб. сырьё т.	377496,0 0	1060355,0 0	1114992,0 0	1227700,0 0	192167,0 0	275527,0 0
Число крекинга	3,10	1,90	1,90	1,90	2,10	1,80
Температура входа	501,00	492,00	495,00	496,00	490,00	483,00
Расход сырья м3/ч	170,00	143,60	157,40	157,20	194,00	135,00
Пар/(Нафт+Аром) в сырье	1,35	1,34	1,34	1,34	1,49	1,51
н-Пар/и-Пар сырьё	1,14	1,06	1,06	1,06	1,29	0,95
Кратн. цирк. м3/м3	1132,00	1372,80	1252,80	1249,40	1000,00	1481,50
Степень изомеризации	62,00	45,00	45,00	45,00	83,00	49,00
Степень ароматизации	26,75	19,17	18,89	18,85	26,20	25,74
Ароматика, %вес.	65,88	60,83	60,55	60,50	63,21	63,27
ОЧИ	97,70	97,00	96,20	97,00	98,30	98,60
МЦП в катал., % вес	0,61	0,30	0,31	0,31	0,40	0,33
Перепад температур	60,00	64,50	66,90	65,70	73,00	73,00
Кокс, %вес.	4,03	5,79	6,10	6,76	1,75	1,72
Выход риформата	85,04	85,36	85,71	85,69	87,67	87,62

Активность и селективность обеспечивают скорость протекания каталитической реакции, и как следствие – выход и качество полученной продукции. Стабильность обеспечивает устойчивость этих показателей в течение срока службы катализатора. При поддержании условий равновесия реакции коксообразования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения достигается уровень оптимальной активности катализатора, при которой происходит его саморегенерация [72].

Исходя из условий термодинамического равновесия реакции окисления коксогенных соединений, были определены оптимальные режимы подачи воды в промышленный реактор, что обеспечило увеличение срока службы катализатора на 20 % [73].

Мониторинг работы установок риформинга ООО «КИНЕФ»

Современные модификации Pt-Re-катализаторов позволяют получить высокооктановый катализат с ИОЧ 96-98 при селективности 87-90 % масс. Однако неизбежно встает вопрос об их стабильности в процессе эксплуатации. Решить эту многофакторную задачу прогноза работы катализаторов можно только с использованием кинетической модели, которая учитывает комплексное влияние на дезактивацию процессов коксообразования, отравления и старения. Кроме того, необходимо добавить к этому технологический уровень эксплуатации катализатора.

Цифровые технологии дают возможность определять оптимальные технологические условия и углеводородный состав перерабатываемого сырья, которые обеспечивают повышение эффективности за счет сбалансированности кислотной и металлической активности катализатора.

Мониторинг работы катализатора, учитывающий текущий потенциал активности и количественную оценку оптимальной активности (активность, соответствующая условию гидрирования промежуточных продуктов уплотнения, термодинамического равновесия реакций коксообразования), был проведен при помощи системы контроля работы катализаторов.

При оптимальном варианте реализация рабочего потенциала катализатора зависит от степени вовлечения всех показателей (факторов) в процесс регулирования технологического режима работы установки. При этом различают зависимые и независимые факторы (рисунок 4.2).

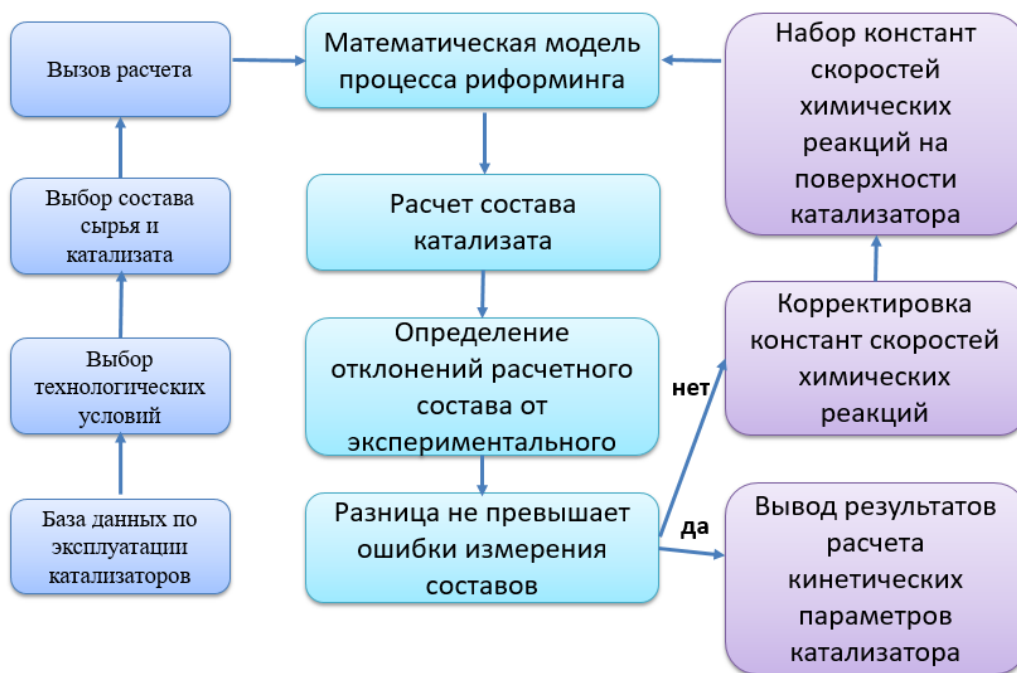


Рисунок 4.1 – Блок-схема тестирования Pt-катализаторов риформинга с использованием математической модели процесса и последующей количественной оценкой их эффективности

К независимым факторам относят: углеводородный состав сырья, октановое число бензинов, а также степень очистки сырья от вредных примесей. К зависимым факторам (зависимыми считаются те факторы, на которые можно повлиять в процессе регулирования) относятся расход реагентов, температура, подача хлорагентов.

Наиболее эффективно многопараметрическое регулирование при наличии обобщенного критерия, который характеризует как потенциал катализатора, так и степень его реализации. В качестве такого критерия используется коксообразование на поверхности катализатора, длительность сырьевых циклов и суммарный объем переработанного сырья. Далее представлены результаты мониторинга и прогнозирования промышленных установок ЛЧ-35-11/600, ЛЧ-35-11/1000, Л-35-11/600 КИНЕФ (таблицах 4.3-4.6).

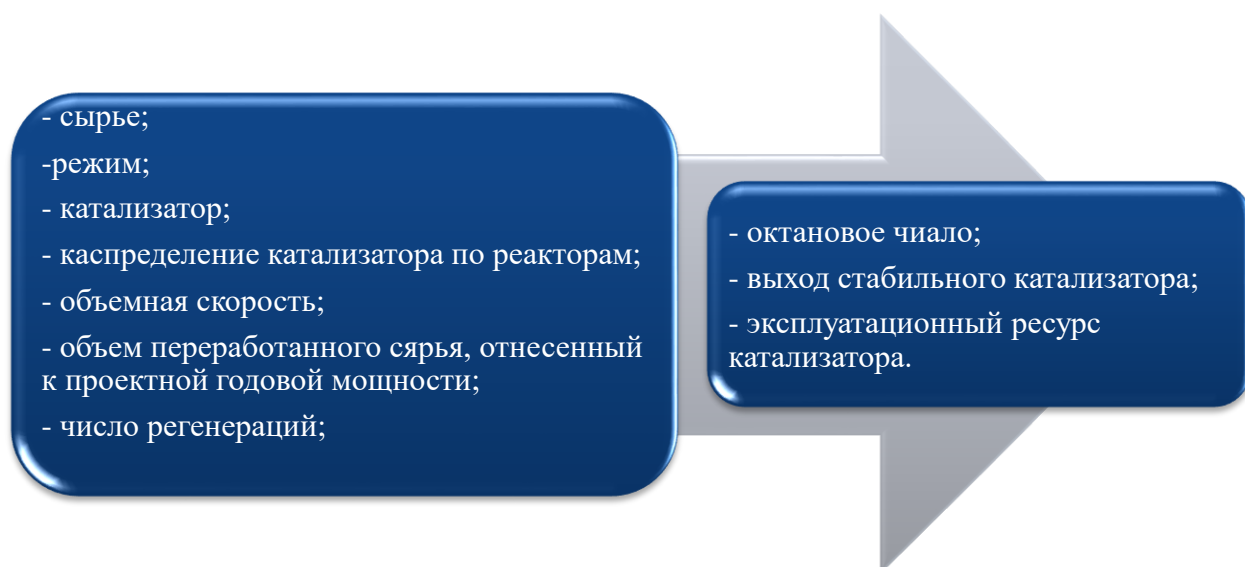


Рисунок 4.2 – Факторы, влияющие на реакцию систему

Из расчета, что на установку ЛЧ-35-11/1000 загружено 117 т катализатора, то количество кокса при переработке 1827252 т сырья составит 12,1 т. Так как на рассчитываемую дату переработано 1827252 т сырья, то количество кокса составит 0,0007 % масс. на объем переработанного сырья.

Таблица 4.3 – Прогнозный расчет на модели текущей активности катализатора на установке ЛЧ-35-11/1000 (Катализатор RG-682)

Перераб сырья т	940302	1163862	1827252
Температура входа	482	484	492
Расход сырья м ³ /ч	135	135	135
Пар/(Нафт+Аром)	1,51	1,51	1,51
н-Пар/и-Пар сырья	0,95	0,95	0,95
Кратн цирк м ³ /м ³	1481,5	1481,5	1481,5
Степень изомеризации	46	46	46
Степень ароматизации	22,36	22,37	22,17
Ароматика, %вес	59,72	59,73	59,52
ОЧИ	96	96	96,9
Кокс, %вес	6,39	7,31	10,3
Кокса на массу катализатора, т			12,1
Степень дезактивации, %			0,0007

Таблица 4.4 – Расчет на модели текущей активности катализатора ПР-71- на установке ЛЧ-35-11/600

Перераб. сырьё т	122167,00	163764,00
Температура входа в Р-2	484,00	487,00
Степень ароматизации	26,82	26,52
Ароматика, % масс.	59,92	59,63
Выход водорода, %	2,34	2,49
Кокс, % вес	0,90	1,24
Расход сырья м ³ /ч	80,00	73,00
Пар/(Нафт+Аром)	1,52	1,54
н-Пар/и-Пар сырьё	0,93	1,06
Кратн цирк м ³ /м ³	1260,00	1379,70
Степень изомеризации	42,00	54,00
ОЧИ	96,70	96,80
Выход риформата	88,73	88,54
Кокса на массу катализатора, т	0,62	
Степень дезактивации, %	0,0004	

Таблица 4.5 – Прогноз на модели работы установки Л-35-11/600 при загрузке катализатора ПР-71(расчет на модели)

Перераб. сырьё т	496224,00	988974,00	1564074,00
Температура входа	487,00	493,00	495,00
Степень ароматизации	29,92	29,88	30,00
Ароматика, %вес	59,19	59,15	59,26
Выход водорода, %	2,11	2,11	2,12
Кокс, %вес	4,11	8,16	10,95
Расход сырья м ³ /ч	75,00		
Пар/(Нафт+Аром)	1,36		
н-Пар/и-Пар сырьё	0,98		
Кратн цирк м ³ /м ³	1333,30		
Степень изомеризации	49,00		
ОЧИ	96,00		

Таким образом, с использованием фактических данных эксплуатации катализаторов серий RG и ПР показано, что для переработки высокопарафинистых нефтей Казахстана целесообразна загрузка катализатора ПР-71, который показал высокую селективность в затрудненной реакции риформинга дегидроциклизации парафинов.

Следует отметить, что производство моторных топлив в Республике Казахстан характеризуется невысокой глубиной переработки сырья и невысоким качеством выпускаемой продукции, в том числе при производстве бензинов. Одним из технологических приемов, позволяющим увеличить степень превращения сырья в продукт при экономии энергии, является

оптимизация и прогнозирование режимов многостадийных каталитических процессов на основе метода математического моделирования и создания моделей, учитывающих реакционную способность углеводородов нефтяных фракций в процессе каталитического риформинга. Эффективность каталитической стадии переработки нефти зависит от правильности выбора технологических режимов и активности, селективности и стабильности применяемых катализаторов. В данной главе представлены результаты моделирования, подтверждающие целесообразность использования математических моделей процесса каталитического риформинга. Показана необходимость учета изменения состава перерабатываемого сырья и активности применяемых катализаторов на технологические режимы, что обеспечивает повышение качества выпуска товарной продукции.

Таблица 4.6 – Мониторинг работы установки Л-35-11/600 на катализаторе RG-682(фактические данные)

Перераб сырьё т	496224,00	988974,00	1564074,00
Температура входа	485,00	491,00	498,00
Степень ароматизации	19,83	19,79	19,91
Ароматика, %вес	61,35	62,21	60,43
Выход водорода, %	2,12	2,12	2,13
Кокс, %вес	2,50	4,97	11,89
Расход сырья м ³ /ч	75,00		
Пар/(Нафт+Аром)	1,36		
н-Пар/и-Пар сырьё	0,98		
Кратн цирк м ³ /м ³	1333,30		
Степень изомеризации	49,00		
ОЧИ	96,00		

4.1 Влияние характеристик перерабатываемого сырья на выход продуктов риформинга

Проанализировано влияние состава сырья на октановое число, выход риформата, а также на содержание ключевых углеводородов в продукте. Для решения поставленной задачи были проанализированы хроматограммы исходного сырья и конечного продукта. При анализе состава сырья на

качество продукта риформинга было взято сырье с отношением парафинов/(ароматика+нафтены) 1,3, 0,97, 0,73, при равных технологических параметрах. Результаты расчета на программе представлены в таблице 4.7.

Как видно из таблицы, при увеличении содержания парафинов в сырье октановое число уменьшается на 0,4 пункта по сравнению с первым сырьем, где соотношение парафины/(нафтены+ароматика) = 0,73.

Снижение октанового числа можно объяснить тем, что по своей природе парафинистое сырье более подвержено побочным реакциям процесса риформинга.

Таблица 4.7 – Влияние состава сырья на содержание МЦП в продукте

Компонент	Отношение парафины/(нафтены+ароматика) для разного типа сырья		
	1,88	1,83	1,80
Содержание ароматических УВ, % масс	67,19	67,25	67,24
ОЧИ	98,1	98	97,7
Выход риформата, % масс	84,02	82,45	81,52
Содержание МЦП в катализате, % масс	1,41	1,17	0,65

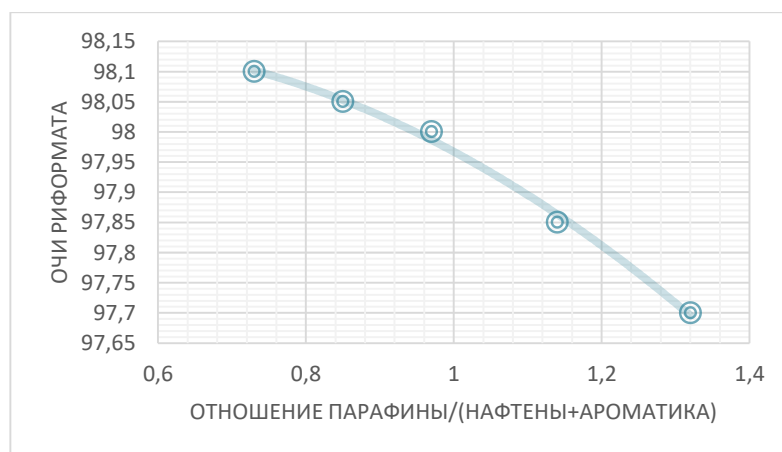


Рисунок 4.3 – Зависимость октанового числа от соотношения парафины/(нафтены+ароматика)

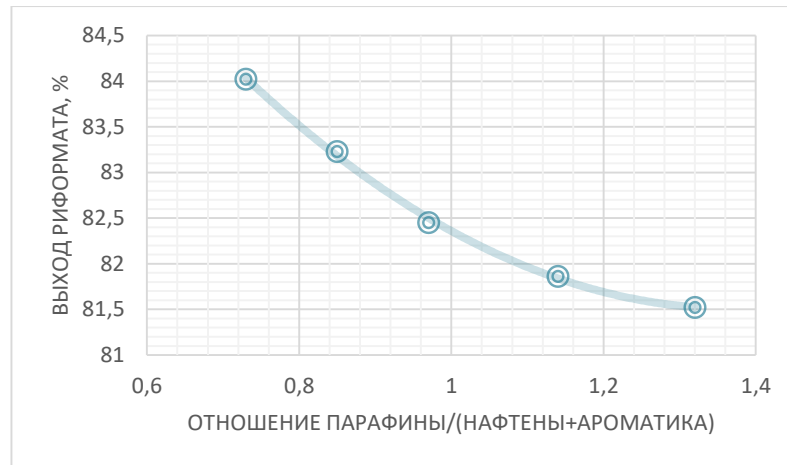


Рисунок 4.4 –Зависимость выхода риформата от состава перерабатываемого сырья

Выход риформата увеличивается на 2,5 %. Парафины ухудшают работу катализатора и увеличивают содержание кокса на 1,43 %.

Таким образом, для анализа влияния состава сырья на выход продуктов каталитического риформинга было взято три типа сырья с различным соотношением парафины/(нафтены+ароматика). Каждый тип углеводорода в нефтяном сырье оказывает влияние на ключевые показатели оценки работы установки каталитического крекинга. Работая на программе математического моделирования, возможно оценить количественно влияние состава сырья на выход продукта, октановое число, содержание ароматических углеводородов, содержание кокса на катализаторе.

4.2 Зависимость выхода целевых продуктов от основных технологических параметров процесса риформинга

На компьютерной программе для сопровождения процесса риформинга было исследовано влияние технологических параметров процесса на выход продуктов риформинга. Рассматривалось влияние температуры на входе в реактор, давление по трем реакторам, расход сырья, влажность ВСГ. Диапазон

исследуемых параметров был взят в пределах, допустимых технологическим регламентом процесса риформинга.

Анализ влияния изменения температуры на процесс риформинга проводился в пределах от 480 °С до 530 °С.

С повышением температуры в процессе каталитического риформинга при прочих равных условиях уменьшается выход риформата, повышается октановое число и содержание ароматических углеводородов в катализате (рисунок 4.5). Следствием служит увеличение отложений кокса на катализаторе.

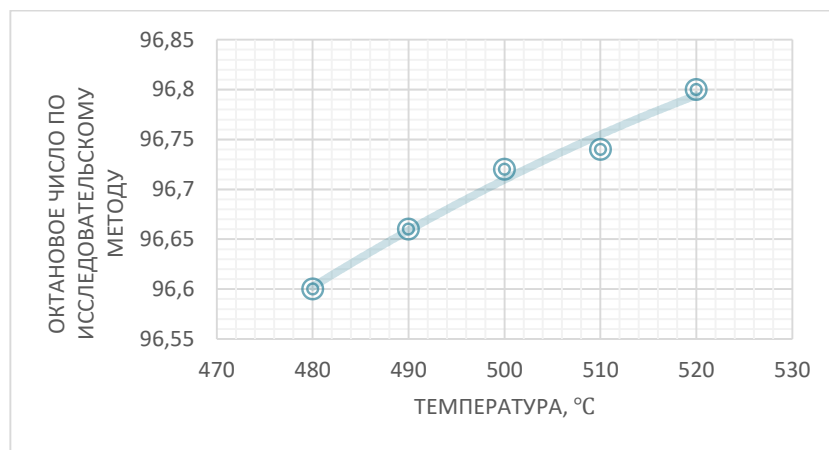


Рисунок 4.5 – Зависимость октанового числа от температуры процесса

Рост октанового числа обусловлен увеличением полноты протекания реакции дегидрирования и дегидроциклизации. Доказательством этого служит увеличение доли содержания ароматических углеводородов в составе продукта риформинга (рисунок 4.6).

Однако на выход продуктов увеличение температуры имеет обратный эффект. Причиной этому служит увеличение количества побочных реакций гидрокрекинга, коксообразования и гидрогенолиза (рисунок 4.7).

Рассмотрим влияние изменения давления на процесс каталитического риформинга.

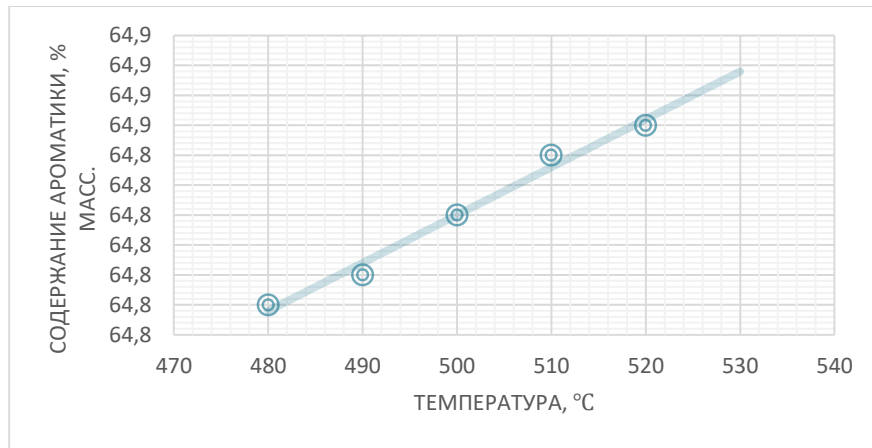


Рисунок 4.6 – Зависимость содержания ароматических углеводородов от температуры на входе

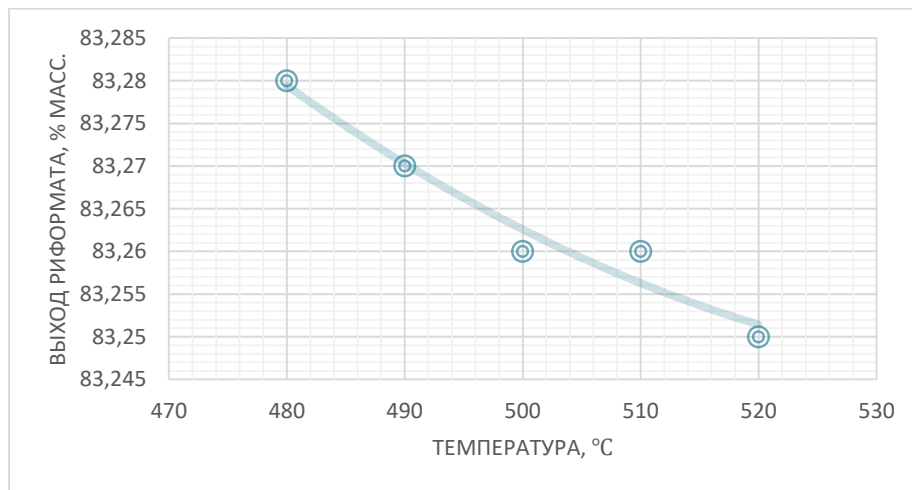


Рисунок 4.7 – Зависимость выхода риформата от температуры на входе

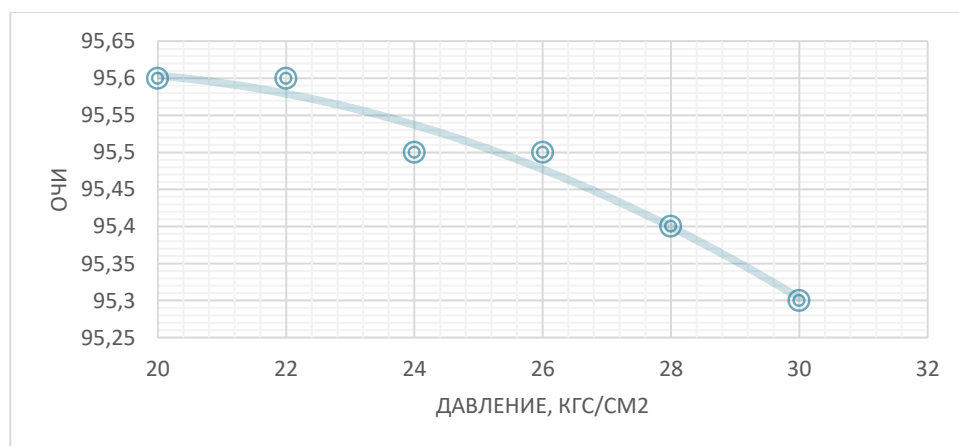


Рисунок 4.8 – Зависимость ОЧИ от давления процесса

Как видно из графиков, повышение давления является причиной уменьшения октанового числа. Происходит так из-за снижения глубины ароматизации сырья и повышения степени превращения парафиновых углеводородов в реакции гидрокрекинга. В результате снижается выход катализата.

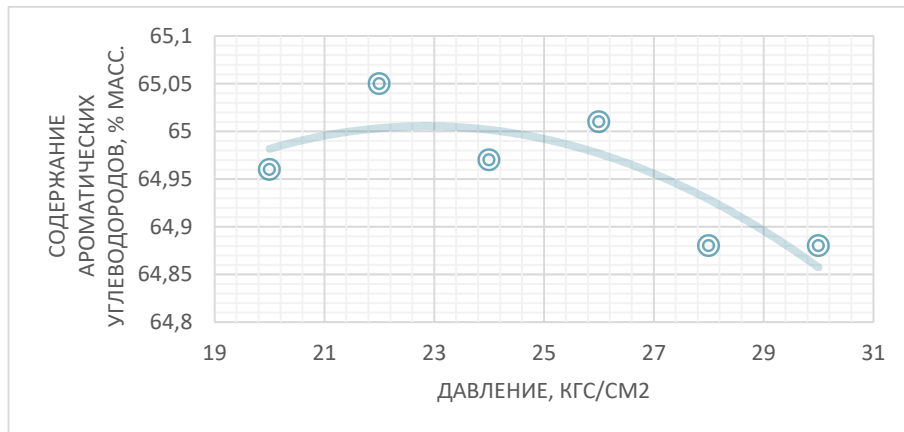


Рисунок 4.9 – Влияние давления на содержание ароматических углеводородов

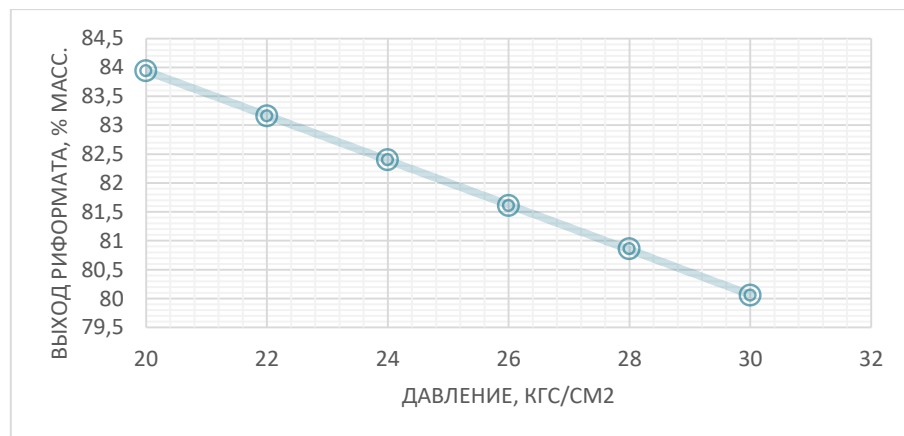


Рисунок 4.10 – Зависимость выхода риформата от давления

Следующим исследуемым параметром является расход сырья, изменяющийся в пределах 60-205 м³/час.

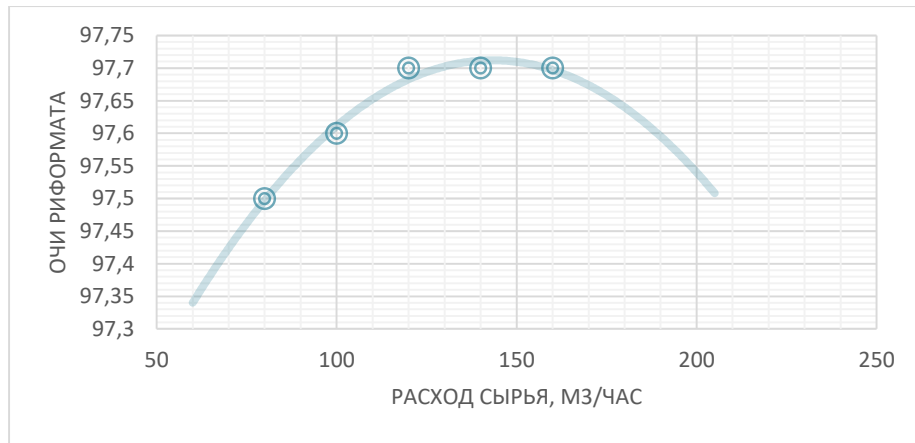


Рисунок 4.11 – Зависимость октанового числа от расхода сырья

Тенденция снижения ОЧИ с увеличением расхода сырья вызвана неполнотой протекания реакций, следствием чего является снижение выхода ароматических углеводородов.

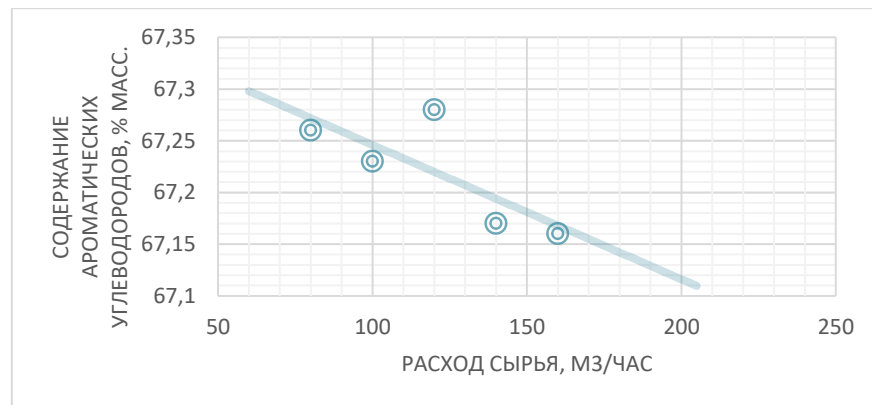


Рисунок 4.12 – Отношение расхода сырья и содержание ароматических углеводородов в продукте

При увеличении расхода сырья выход риформата увеличивается, однако снижается октановое число.

Согласно расчетам, проводимым на программе математического моделирования, расход сырья играет ведущую роль в процессе каталитического крекинга. Увеличение расхода сырья отрицательно сказывается на ключевых параметрах процесса. Причиной служит короткое время контакта сырья с катализатором из-за его избытка. Впоследствии идет

сокращение полноты превращения по целевым реакциям, снижение выхода ароматических углеводородов и октанового числа продукта риформинга.

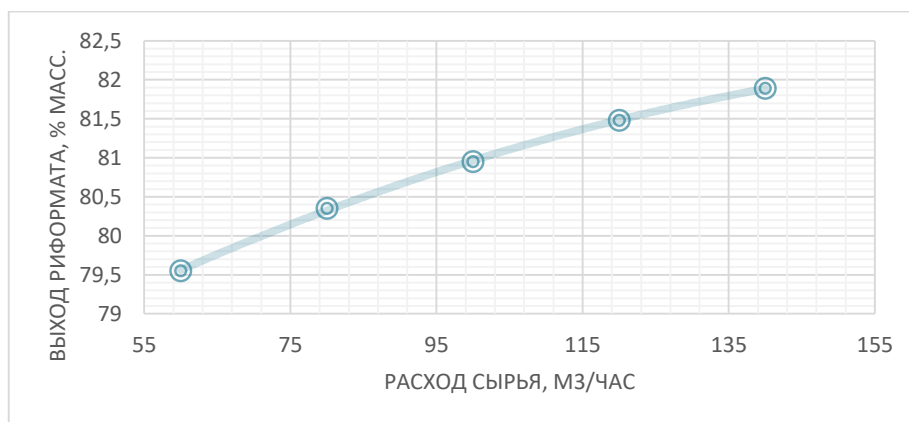


Рисунок 4.13 – Влияние расхода сырья на выход риформата

Положительным последствием служит уменьшение содержания бензола в продукте, т.к. его содержание не желательно и строго ограничено в конечном продукте НПЗ.

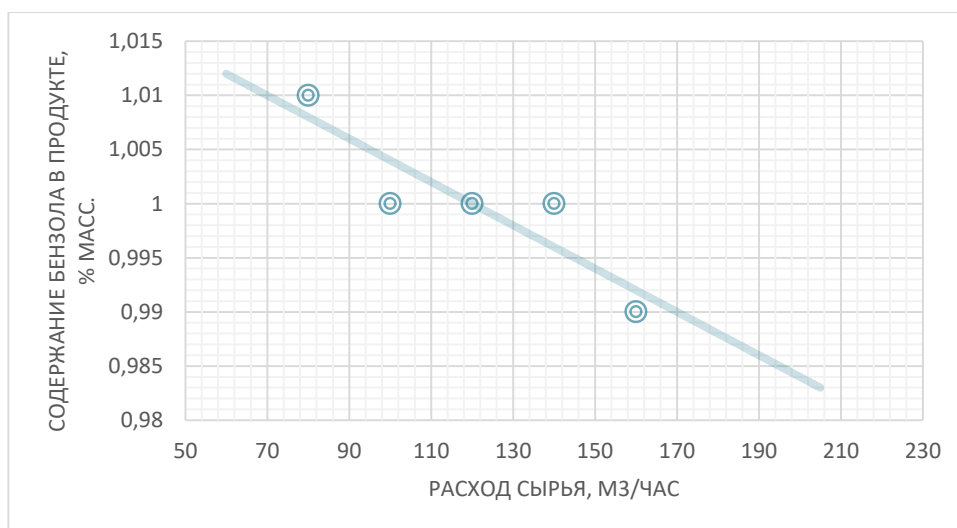


Рисунок 4.14 – Влияние расхода сырья на содержание бензола в продукте риформинга

Выводы по главе 4

Математическая модель процесса каталитического риформинга, адаптированная к условиям Павлодарского завода, была реализована в качестве компьютерной программы (Приложение Б).

С применением математической модели каталитического риформинга было проведено тестирование и выбор катализатора каталитического риформинга для переработки высокопарафинистых нефтей Казахстана. На основании фактических данных эксплуатации катализаторов серий RG и ПР показано, что для переработки высокопарафинистых нефтей Казахстана целесообразна загрузка катализатора ПР-71, который показал высокую селективность в затрудненной реакции риформинга дегидроциклизации парафинов.

Поддержание оптимальных технологических параметров процесса каталитического риформинга играет решающую роль в установлении оптимальной активности катализатора, т.к. при правильной эксплуатации срок его службы увеличивается, что немаловажно для производства. При работе установки при оптимальной активности катализатора выход целевых продуктов будет максимальным с качественными показателями.

Был произведен анализ влияния состава сырья и технологических параметров на процесс риформинга. На основе данного исследования возможно рекомендовать следующие оптимальные параметры процесса:

- температура: 480 – 495 °С;
- давление: 2,05 – 2,15 МПа;
- расход сырья: 120 – 140 м³/час.

Математическая модель дает возможность определить требуемые значения оптимальных технологических параметров, что позволяет повышать эффективность производства бензинов.

Глава 5. Влияние состава и качества сырья на рецептуру и свойства получаемых моторных топлив

Компаундирование товарных бензинов неотъемлемая часть нефтеперерабатывающего завода, которая обеспечивает получение высокооктановых бензинов, соответствующих международным стандартам Евро-4, Евро-5. Отклонения от аддитивности ряда физико-химических свойств компонентов смесей, изменяющийся состав сырья, осложняют оптимизацию процесса. Математическая модель процесса компаундирования бензинов позволяет сократить время и повысить эффективность этой ступени [75-77].

Качество товарных бензинов в Казахстане регламентируется техническим регламентом ГОСТ 32513-2013 Межгосударственный стандарт. Топлива моторные. Бензин неэтилированный.

Октановое число потока смешения и в целом смеси рассчитывалось с учетом интенсивности межмолекулярных взаимодействий и неаддитивности смешения [108, 109]. Зная концентрацию и октановое число каждого компонента в потоке, можно рассчитать октановое число потока, а, зная, в каком соотношении смешиваются потоки, можно рассчитать октановое число смеси бензина при компаундировании и более потоков.

Кроме этого, также решается и обратная задача. Задаваясь октановым числом смеси потоков для приготовления заданной марки товарного бензина, можно рассчитать соотношение (доли), в котором необходимо смешать исходные потоки [79, 80].

С использованием математической модели были получены различные вариации смешения потоков изомеризата и риформата для приготовления товарных бензинов.

Производился подбор рецептур для производства марки бензина АИ-92. Составы потоков риформата и изомеризата представлены в таблицах 5.2-5.3. Необходимо соблюдать нормы технологического регламента приготовления бензинов.

Таблица 5.1 – Требования к характеристикам автомобильного бензина [77]

Характеристика	Значения для марки				Единицы измерения
	АИ-80	АИ-92	АИ-95	АИ-98	
Октановое число, не менее: по исследовательскому методу по моторному методу	80 76	92 83	95 85	9 88	
Концентрация свинца, не более:	5				мг/дм ³
Массовая доля серы: К4 К5	50 10				мг/кг
Объемная доля бензола, не более, для экологических классов К4, К5:	1				%
Объемная доля углеводородов, не более, для экологических классов К4, К5: олефиновых ароматических	18 35				%
Массовая доля кислорода, не более	2,7				%
Объемная доля оксигенатов, не более: - метанола, - этанола, - изоприлового спирта, - трет-бутилового эфира, - изобутилового спирта, - эфиров (С ₅ и выше), - других оксигенатов (с температурой конца кипения не выше 210 °С)	1 5 10 7 10 15 10				%
Плотность при 15 °С:	725-780				кг/м ³
Концентрация марганца, не более	отсутствие				мг/дм ³
Концентрация железа, не более	отсутствие				мг/дм ³
Объемная доля монометиланилина, не более: К4 К5	1 отсутствие				%

Таблица 5.2 – Характеристика изомеризатов, поступающих на компаундирование

Показатели	Номер потока изомеризата			
	I	II	III	IV
ОЧИ	79,54	90,53	89,37	88,52
Плотность потока, кг/м ³	651,12	627,33	631,09	629,76
Вязкость потока, с·Па	29,25	26,52	26,61	25,24
Н-парафины, % масс	13,4	13,69	14,42	13,49
Изо-парафины, % масс	68,57	81,11	77,91	79,48
Нафтены, % масс	16,91	2,69	4,91	4,57
Олефины, % масс	0	0	0	0
Бензол, % масс	0,9	2,5	2,8	2,4
Ароматика, % масс	0,94	2,52	2,78	2,44
Сера % масс	0	0	0	0

Таблица 5.3 – Характеристика риформата

Показатели	Номер потока			
	I	II	III	IV
ОЧИ	94,5	98,44	96,78	97,06
Плотность потока, кг/м ³	787,99	800,57	790,19	795,24
Вязкость потока, с·Па	45,13	49,75	47,72	48,78
Н-парафины, % масс	7,16	7,0691	8,3284	7,5244
Изо-парафины, % масс	19,19	19,2514	22,0424	20,6895
Нафтены, % масс	3,35	3,3509	3,655	3,543
Олефины, % масс	0	0	0	0
Бензол, % масс	1	1,0	1,2	1,0
Ароматика, % масс	68,48	70,3176	65,9743	68,2249
Сера % масс	0	0	0	0

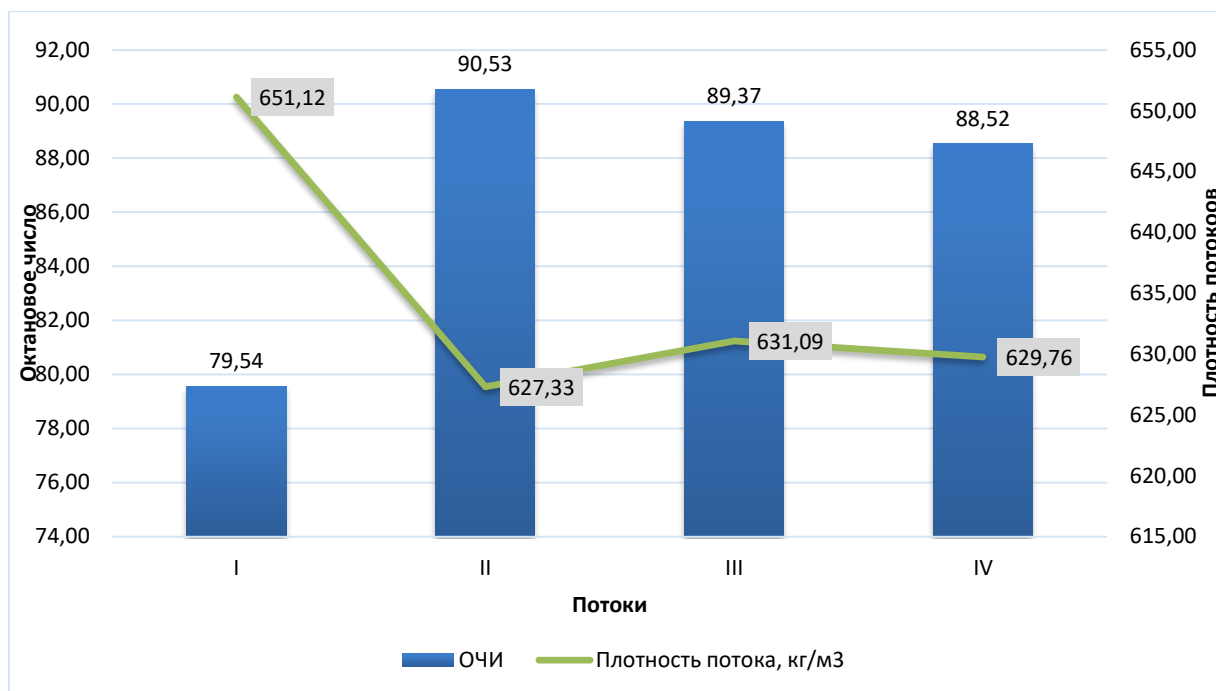


Рисунок 5.1 – Изменение октанового числа и плотности изомеризата в зависимости от состава

В рецептуре по технологическому регламенту используется поток стабильного бензина с установки каталитического крекинга, основные характеристики которого представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Характеристика стабильного бензина

Показатели	Номер потока			
	I	II	III	IV
ОЧИ	92,19	91,42	90,71	92,52
Плотность потока, кг/м ³	722,84	737,64	741,98	741,99
Вязкость потока, с·Па	38,25	46,71	51,88	46,59
Н-парафины, % масс	3,6434	3,2539	3,7643	3,8518
Изо-парафины, % масс	37,6216	33,8977	35,4324	36,2721
Нафтены, % масс	8,1925	8,8058	9,8799	9,2269
Олефины, % масс	23,594	18,189	16,4547	20,1679
Бензол, % масс	1,2	1,1	1,1	1,1
Ароматика, % масс	27,9931	35,4173	34,3254	31,7025
Сера % масс	0,0114	0,0087	0,0066	0,0084

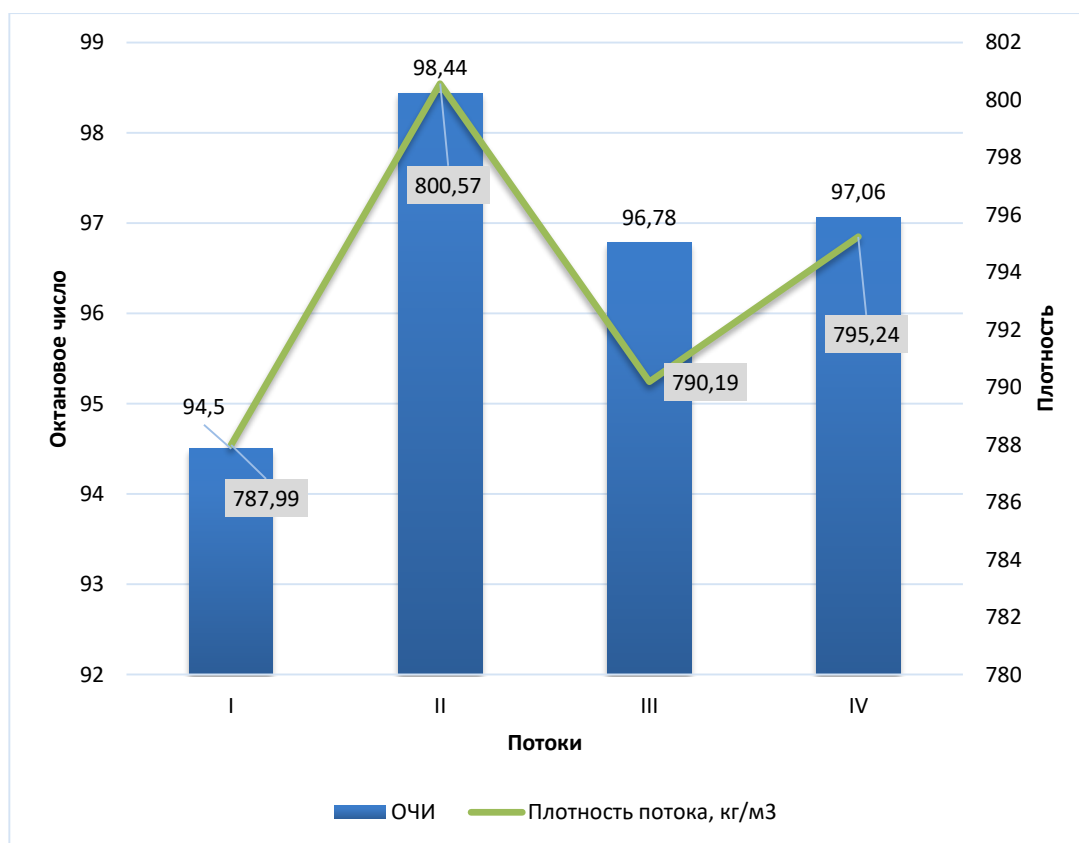


Рисунок 5.2 – Изменение октанового числа и плотности риформата в зависимости от состава

Таблица 5.5 – Результаты подбора рецептур бензинов

Потоки и их показатели	Номер потока			
	I	II	III	IV
Изомеризат, %	22	21,5	15,3	17,3
Риформат, %	34	20,5	18,7	23,7
Стабильный бензин, %	44	58	66	59
ОЧИ	94,34	92,47	91,59	92,71
Плотность потока, кг/м ³	724,74	725,47	732,87	734,15
Вязкость потока, с·Па	38,13	42,53	46,87	43,31
Н-парафины, % масс	6,9678	6,3528	6,3093	6,45
Изо-парафины, % масс	39,9366	41,4974	39,7534	40,398
Нафтены, % масс	6,9526	6,3879	7,9753	7,095
Олефины, % масс	10,3816	10,5497	10,8603	11,899
Бензол, % масс	0,9	0,8	1,0	0,9
Ароматика, % масс	35,6001	34,9573	34,9918	34,8737
Сера % масс	0,0050	0,005	0,0044	0,005

Потоки смешивались в % соотношении изомеризат-рифформат-стабильный бензин I-I-I и т.д. Как видно по результатам подбора рецептур для

этих потоков, в 1 и во 2 случае невозможно достигнуть требуемых характеристик бензина. Так, в 1 рецепте плотность потока составляет 724,74 кг/м³, что не соответствует технологическому регламенту. Поток стабильного бензина имеет меньшую плотность 722,84 кг/м³. Однако, увеличение доли стабильного бензина невозможно из-за ограничения по содержанию серы. Также в данном рецепте превышена доля ароматических углеводородов 35,6 % масс., что не соответствует требованиям Евро-4.

Далее рассмотрим влияние изменения состава продукта каталитического риформинга на рецептуру товарного бензина.

Таблица 5.6 – Влияние типа риформата на рецептуру компаундирования

Потоки, %	Соотношение потоков			
	I	II	III	IV
Риформат I		24,7		
Риформат II	-			23
Риформат III	-		23,7	-
Риформат IV	23,7		-	-
Изомеризат	17,3	16,3	17,3	18
Стабильный бензин	59	59	59	59
<i>Характеристика полученного бензина:</i>				
ОЧИ	92,71	92,77	92,68	92,9
Плотность потока, кг/м ³	734,15	734,62	732,96	734,18
Вязкость потока, с·Па	43,31	43,29	43,06	43,36
Н-парафины, % масс	6,45	6,59	6,6406	6,3897
Изо-парафины, % масс	40,398	40,12	40,7189	40,493
Нафтены, % масс	7,095	7,11	7,1216	7,0588
Олефины, % масс	11,899	11,90	11,899	11,899
Бензол, % масс	0,9	1,00	1,0	0,9
Ароматика, % масс	34,8737	35,00	34,3404	34,8774
Сера % масс	0,005	0,005	0,005	0,005

Октановое число риформата зависит от содержания ароматических углеводородов в его составе, данную закономерность можно проследить, рассматривая II тип риформата (таблица 5.3).

Как видно из таблицы 5.6, чем больше октановое число риформата, тем меньше его в % содержании требуется в составе товарного бензина. В рецепте

II содержание бензола 1 % масс. Это объясняется высоким содержанием бензола (1,2 %) в составе риформата. Максимальная доля ароматических углеводородов и изомеризатов приводит к повышению октанового числа товарного бензина.

Рецепты для приготовления бензина с различным по составу изомеризатом приведены в таблице 5.7.

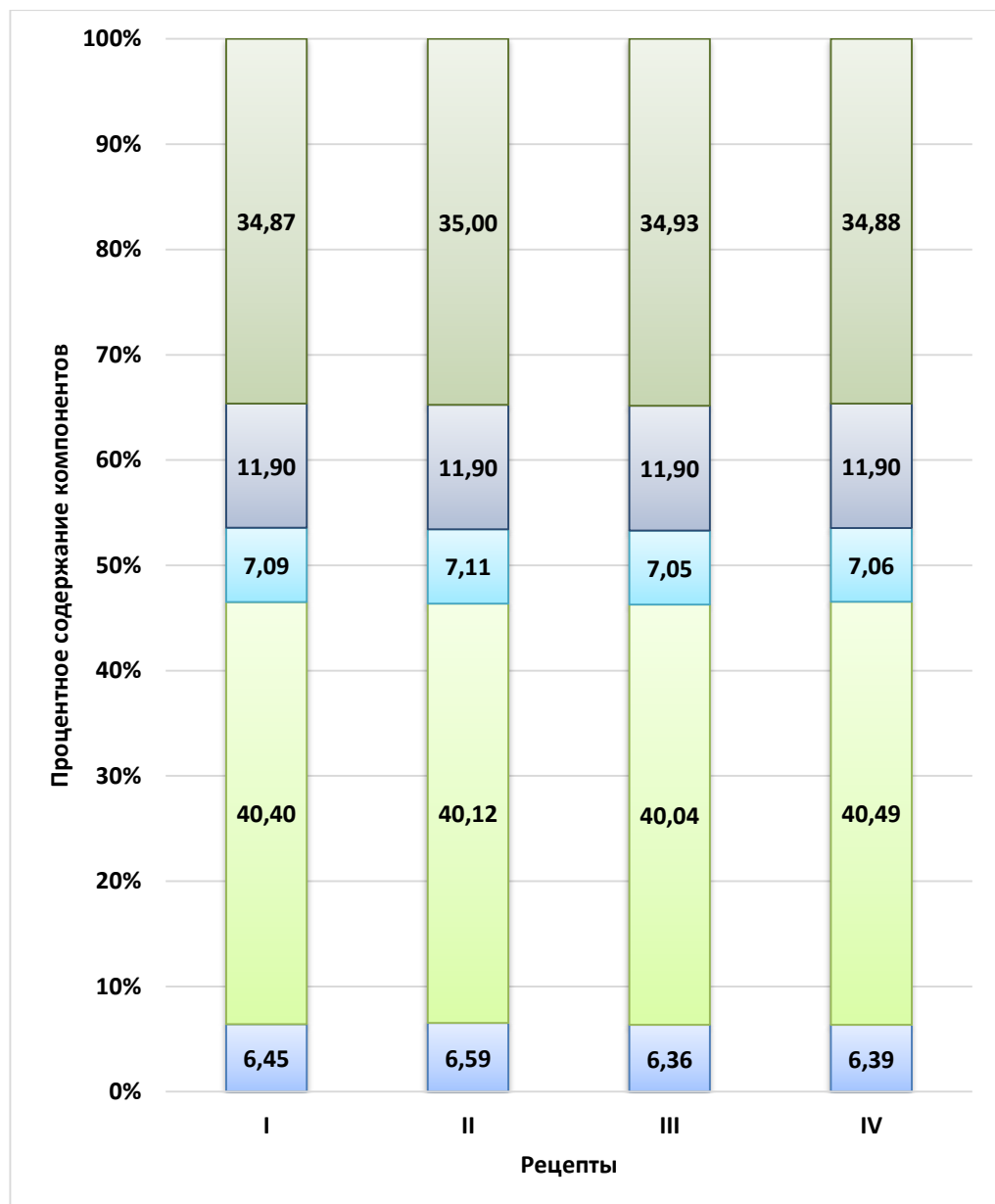


Рисунок 5.3 – Изменение состава бензинов в зависимости от состава риформата

Таблица 5.7 – Влияние типа изомеризата на состав бензина

Потоки, %	Соотношение потоков			
	I	II	III	IV
Изомеризат I	-	17,3	-	-
Изомеризат II	-	-	17,3	-
Изомеризат III	-	-	-	17,3
Изомеризат IV	17,3	-	-	-
Риформат	23,7	23,7	23,7	23,7
Стабильный бензин	59	59	59	59
<i>Характеристика полученного бензина:</i>				
ОЧИ	92,71	92,92	92,98	92,73
Плотность потока, кг/м ³	734,15	735,15	733,65	734,08
Вязкость потока, с·Па	43,31	43,49	43,26	43,24
Н-парафины, % масс.	6,45	6,360	6,48	6,62
Изо-парафины, % масс.	40,40	39,56	40,69	40,15
Нафтены, % масс.	7,10	8,02	6,76	7,16
Олефины, % масс.	11,90	11,89	11,89	11,90
Бензол, % масс.	0,90	0,9	0,9	0,90
Ароматика, % масс.	34,87	34,87	34,87	34,87
Сера, % масс.	0,005	0,005	0,005	0,005

Октановое число в данном случае зависит от ОЧИ изомеризата, т.к. содержание других потоков остается неизменным.

В рецептуре бензина III октановое число выше, при одинаковом количестве ароматических углеводородов в готовом бензине. Это можно объяснить высоким ОЧИ изомеризата II (90,53 пункта), которое в свою очередь зависит от содержания изопарафинов. В изомеризате II содержится 81,11 % изопарафинов, что соответствует максимальному значению по сравнению с другими потоками изомеризатов.

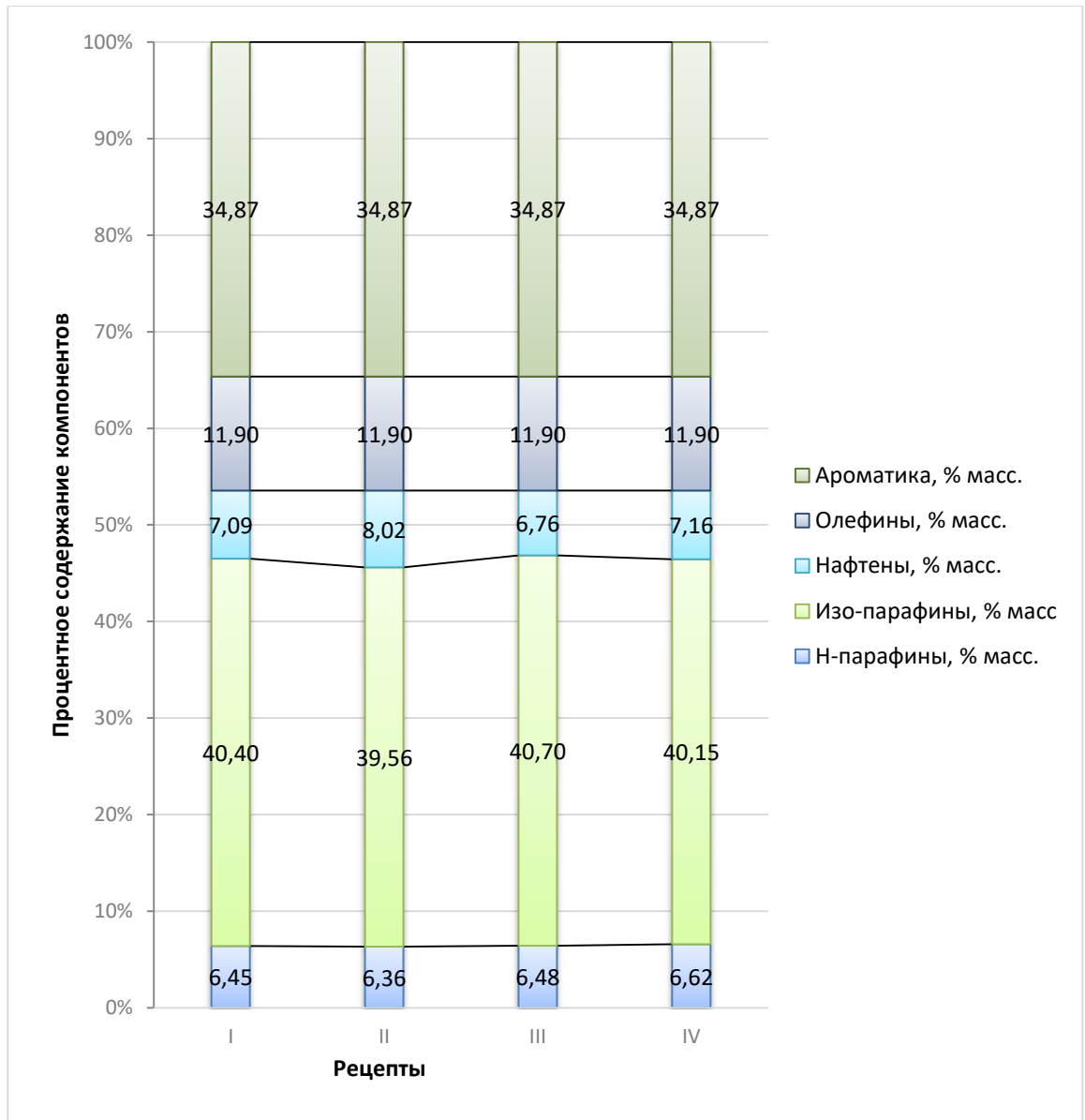


Рисунок 5.4 – Изменение состава бензинов в зависимости от состава изомеризата

Выводы по главе 5

Разработанная модель позволяет рассчитывать октановые числа бензинов после узла смешения по моторному и исследовательскому методам. Данная модель может быть использована при разработке оптимальных рецептов приготовления бензинов требуемых марок.

Было показано, что изменения ключевых компонентов приводит к изменениям октанового числа получаемых бензинов. Повышенное

содержание ароматических углеводородов в составе риформата приводит к повышению показателя октанового числа бензина, содержанию ароматических углеводородов и бензола.

По своей природе изомеризат имеет низкую плотность по сравнению с риформатом и стабильным бензином. Однако он повышает ОЧИ товарного бензина, уменьшая содержание ароматических углеводородов.

Применяя математическую модель компаундирования, можно количественно определить вышеописанные зависимости.

Заключение

Оптимизация производства компонентов автомобильных бензинов с использованием метода математического моделирования, основанного на кинетических, термодинамических и гидродинамических закономерностях, позволяет решать научно-технологические задачи. Выбор оптимальной технологической схемы процесса изомеризации, на основе требуемых параметров количества и качества изомеризата, позволяет экономично использовать сырье за счет увеличения глубины переработки непрореагировавших фракций (гексан, метилпентан, углеводороды C₅-C₆). При работе установок с оптимальными технологическими параметрами достигается максимальное октановое число продуктов реакции риформинга и изомеризации, а также максимальный выход, увеличивается продолжительность работы катализатора, влияние состава сырья на работу установки, катализатора и на показатель продукта, определение оптимальной активности катализатора риформинга, при которой выход riformата максимальный, а отложения кокса минимальны.

По итогам выполненного исследования сделаны следующие выводы:

1. Формализованные схемы химического превращения углеводородов в процессах каталитического риформинга и изомеризации содержат индивидуальные и групповые компоненты, объединенные на основе их физико-химических свойств, позволяют значительно упростить модель и сократить количество рассматриваемых компонентов до 69.

2. Определены кинетические и гидродинамические закономерности протекания процессов каталитического риформинга и изомеризации бензиновых фракций, численно выраженных константами скоростей химических реакций: реакции дегидрирования циклоалканов в ароматических углеводородах ($8,334 \text{ c}^{-1}$) на порядок превышают константы скорости реакций гидрокрекинга и дегидроциклизации нормальных парафинов ($0,084 \text{ c}^{-1}$ и $0,833 \text{ c}^{-1}$) в процессе риформинга; реакция 3-метилпентана в н-гексан ($0,590 \text{ c}^{-1}$) в

несколько раз превышает константы скорости реакции изопентана в н-пентан и 2-метилпентан в 2,3-деметилбутан ($0,0249 \text{ с}^{-1}$ и $0,0288 \text{ с}^{-1}$) в процессе изомеризации. Кинетические закономерности реакции перегруппировки молекулярной структуры нормальных парафинов C_5 - C_6 в парафины изостроения в процессе изомеризации на хлорированном оксиде алюминия, содержащем платиновый промотор I-84 в среде водородсодержащего газа.

3. Проведена оценка адекватности математической модели на промышленных данных. Относительная погрешность не превышает 3 % для расчета процесса каталитического риформинга и 1 % для модели процесса изомеризации.

4. Для анализа эффективности различных технологий было взято 10 экспериментов с различными составами углеводородного сырья и технологическими параметрами протекания процесса изомеризации.

По схеме «за проход» показатель октанового числа в среднем составляет 80,5 пунктов. Данная схема является наиболее экономически целесообразной.

Расчеты, проводимые по схеме с рециклом по гексану и метилпентанам, обеспечивают прирост октанового числа на 8-9 пунктов в сравнении со схемой «за проход». Данная схема подразумевает установку дополнительной колонны деизогексанизации после основных реакторов изомеризации.

5. Проведен анализ влияния углеводородного состава сырья и технологических параметров на качество продукта изомеризации. Содержание в сырье: н-гексана – порядка 40 %, 2,2-диметилбутана – выше 3 %, 2,3-диметилбутана – около 20 %, циклогексана – больше 4 %, - увеличивает ОЧИ продукта изомеризации относительно других экспериментов. Отсутствие 2-метилпентана в составе сырья приводит к повышенному значению ОЧИ изомеризата.

Оптимальное значение температуры для исследуемого сырья лежит в пределах 120-130 °С. При повышении температуры увеличивается количество побочных реакций изомеризации.

Низкое давление в пределах 3,03-3,14 МПа благоприятно сказывается на ОЧИ изомеризата. При повышении давления в реакторе уменьшается содержание изо-пентана, 2,2-ДМБ и 2,3-ДМБ в изомеризате. Постепенно увеличивается число побочных реакций процесса гидрирования, что в совокупности уменьшает ОЧИ продукта.

6. Установлено, что совершенствование промышленных процессов производства бензинов на ПХЗ обеспечивается применением математических моделей, основанных на кинетическом описании с последующей оптимизацией технологии, в том числе тестирование и выбор катализатора. Показана эффективность замены катализатора RG-682 на катализатор ПР-81 при переработке высокопарафинистого сырья.

7. На основании исследования состава сырья и технологических параметров на процесс риформинга, определены оптимальные параметры процесса:

- температура: 480 – 495 °С;
- давление: 2,05 – 2,15 МПа;
- расход сырья: 120 – 140 м³/час.

8. Произведен анализ влияния состава потоков, поступающих с установок каталитического риформинга и изомеризации, на состав и рецептуры автомобильных бензинов на Павлодарском НХЗ. Так, в составе бензина АИ-92 содержится стабильный бензин каталитического крекинга, риформат, изомеризат. Продукт каталитического риформинга обеспечивает высокое октановое число по исследовательскому методу за счет содержания ароматических углеводородов в своем составе. Однако содержание ароматических углеводородов ограничено до 35%, бензола – до 1% в составе бензина. Изомеризат способствует увеличению октановой характеристики бензинов, т.к. содержит большое количество изо-парафинов в своем составе, но его использование ограничивается показателями плотности, т.к. изомеризат имеет плотность 625-660 кг/м³. Плотность нетоварного бензина по технологическим нормам должна быть в пределах 725-780 кг/м³.

Список сокращений и условных обозначений

N_M/N_A	– соотношение металлического участка и кислотного участка
BEA	– β -zeolite
DGC	– dry gel conversion
TEAOH	– hydroxide of tetraethylammonium
SDA	– structure-developing agent
ТПВ	– температурно программированное восстановление
ZSM-5	– Zeolite Socony Mobil–5
B-ZSM-5	– boron-containing ZSM-5
NRTL	– Non-Random Two-Liquid
ОЧМ	– октановое число по моторному методу
ОЧИ	– октановое число по исследовательскому методу
ВСГ	– водородсодержащий газ
C_3	– пропан
C_4	– бутан
nC_4	– н-бутан
$i-C_4$	– изо-бутан
C_5	– пентан
iC_5	– изо-пентан
nC_5	– н-пентан
$22MC_4$	– 2,2-диметилбутан
CC_5	– циклопентан
$23MC_4$	– 2,3-диметилбутан
$2MC_5$	– 2-метилпентан
$3 MC_5$	– 3-метилпентан
nC_6	– н-гексан
MCC_5	– метилциклопентан

24МС ₅	–	2,4-диметилпентан
33МС ₅	–	3,3-диметилпентан
СС ₆	–	циклогексан
Benzene	–	бензол
223МС ₄	–	2,2,3-триметилбутан
22МС ₅	–	2,2-диметилпентан
23МС ₅	–	2,3-диметилпентан
33МС ₆	–	3,3-димметилгексан
2МС ₆	–	2-метилгексан
3МС ₆	–	3-метилгексан
nС ₇	–	n-гептан
13МСС ₅ (cis)	–	1,3-диметилциклопентан(цис)
13МСС ₅ (trans)	–	1,3-диметилциклопентан(транс)
МСС ₆	–	метилциклогексан
ЕСС ₅	–	этилциклопентан
nС ₈	–	нормальные УВ С ₈
iС ₈	–	изо С ₈
N ₈	–	нафтены дл С ₈
Toluene	–	толуол

Список литературы

1 Стратегии и программы Республики Казахстан [Электронный ресурс] : Официальный сайт Президента Республики Казахстан – Режим доступа https://www.akorda.kz/ru/official_documents/strategies_and_programs.

2 Этапы развития нефтегазовой отрасли Казахстана [Электронный ресурс] : «Казахстанская ассоциация организаций нефтегазового и энергетического комплекса «KAZENERGY» – Режим доступа <http://old.kazenergy.com/ru/actions/eurasion-forum/-kazenergy-/iii-/iii-/1388-2011-07-25-10-47-10.html>.

3 Meunier F.C. Hydroisomerisation of n-alkanes over partially reduced MoO₃: Promotion by CoAlPO-11 and relations to reaction mechanism and rate-determining step / F.C. Meunier, F. Cavallaro, T. L. Goaziou, A. Goguet, C. Rioche. // Catalysis Today – 2006. – № 112. – P. 64 – 67.

4 Обзор рынка катализаторов нефтепереработки в России / INFOMINE Research Group. – Москва. – 2018. – С. 168.

5 Хатмуллина Д. Д. Катализаторы риформинга / Д. Д. Хатмуллина // Молодой ученый. – 2014. – №1. – С. 136-138.

6 Fogash K. B. Effects of Isobutylene on Isobutane Isomerization over H-Mordenite / K. B. Fogash, Z. Hong, J. A. Dumesic // JOURNAL OF CATALYSIS. – 1998. – № 173. – P. 519 – 529.

7 Jao R.-M. Effects of catalyst preparation and pretreatment on light naphtha isomerization over mordenite-supported Pt catalysts: Optimal reduction temperature for pure feed and for sulfur-containing feed / R.-M. Jao, L.-J. Leu, J.-R. Chang // Applied Catalysis A: General. – 1996. – 135. – P. 301-316.

8 Jao R.-M. Light Naphtha Isomerization over Mordenite-Supported Ni-Pt Catalysts: Effects of Ni on the Catalytic Performance for Pure Feed and Sulfur-Containing Feed / R.-M. Jao, T.-B. Lin, J.-R. Chang // Journal of catalysis. – 1996. – 161. – P. 222–229.

9 Hancsók J. Investigation of energy and feedstock saving production of gasoline blending components free of benzene / J. Hancsók, S. Magyar, Z. Szoboszlai, D. Kalló // *Fuel Processing Technology*. – 2007. – 88. – P. 393–399.

10 Hidalgo J. M. From laboratory catalysts to a new prototype: A novel real candidate for the isomerization of C5-C6 paraffins / J. M. Hidalgo, D. Kaucký, O. Bortnovsky, R. Černýa, Z. Sobalík // *The Royal Society of Chemistry 20xx*. – 2013. – P. 1 – 3.

11 He G. Effect of the Cr₂O₃ Promoter on Pt/WO₃-ZrO₂ Catalysts for n-Heptane Isomerization / G. He, R. Zhang, Q. Zhao, S. Yang, H. Jin, X. Guo // *Catalysts* 2018. – 8. – p. 522.

12 Salehirad F. Deactivation of chlorinated Pt/Al₂O₃ isomerization catalyst using water containing feed / F. Salehirad, S. Sadighi, S. Alijani // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. – 2017 – 13 p.

13 Haga Y. Isomerization and cracking of hexane over beta zeolites synthesized by dry gel conversion method / Y. Haga, K. Aoyama, K. Komura, Y. Kubota, Y. Nishimura, Y. Sugi // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. – 2012. – 55, (2). – P. 120 – 131.

14 Barcia P. S. Adsorption dynamics of C5-C6 isomerate fractions in zeolite beta for the octane improvement of gasoline / P. S. Barcia, J. A. C. Silva, A. E. Rodrigues // *Energy Fuels*. – 2010. – 24. – P. 1931 – 1940.

15 Barsi F. V. Bimetallic Pt-Ni catalysts supported on usy zeolite for n-hexane isomerization / F. V. Barsi, D. Cardoso // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. – April – June, 2009. – Vol. 26, No. 02. – pp. 353 – 360.

16 Hu H. Designing ferrierite-based catalysts with improved properties for skeletal isomerization of n-butene to isobutene / H. Hu, M. Ke, K. Zhang, Q. Liu, P. Yu, Y. Liu, C. Li, W. Liu // *The Royal Society of Chemistry*. – 2017. – 7. – p. 31535 – 31543.

17 Li D. Skeletal isomerization of light FCC naphtha / D. Li, M. Li, Y. Chu, H. Nie, Y. Shi // *Catalysis Today*. – 2013. – 81. – p. 65–73.

18 Li C.L. Coke deactivation of Pd/H-mordenite catalysts used for C₅/C₆ hydroisomerization / C.L. Li, O. Novaroa, E. Muñoz, J. L. Boldúa, X. Bokhimi, J. A. Wang, T. López, R. Gómez // *Applied Catalysis A: General.* – 2000. – 199. – p. 211–220.

19 Kimura T. Development of Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst for isomerization of light naphtha / T. Kimura // *Catalysis Today.* – 2003. – 81. – p. 57 – 63.

20 Tamizhdurai P. Isomerization of hydrocarbons over Pt supported on micro-mesoporous ZSM-5 / P. Tamizhdurai, P. S. Krishnan, A. Ramesh, K. Shanthi // *Polyhedron.* – 2018. – p.41.

21 Valero-Romero M. J. Carbon H-ZSM-5 composites as supports for bifunctional Fischer–Tropsch synthesis catalysts / M. J. Valero-Romero, S. Sartipi, X. Sun, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, F. Kapteijn, J. Gascon // *Catalysis Science & Technology.* – 2016. – 6. – p. 2633 – 2647.

22 UOP CCR Platforming Catalysts [Электронный ресурс] : Honeywell UOP. – Режим доступа .

23 Белый А.С. Современное состояние, перспективы развития процесса и катализаторов риформинга бензиновых фракций нефти / А.С. Белый, Д.И.Кирьянов, М. Л. Смоликов, И.Е.Удрас, Е.В. Затолокина // *Нефтегазопереработка. Нефтехимия.* - № 8. – 2015. – С. 36-39.

24 Portha J.-F., Life Cycle Assessment Applied to Naphtha Catalytic Reforming / J.-F. Portha, J.-N. Jaubert, S. Louret, M.-N. Pons. // *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles.* – France, 2010. – Vol. 65. No. 5. – pp. 793 – 805.

25 Iranshahia D. A dynamic membrane reactor concept for naphtha reforming, considering radial-flow patterns for both sweeping gas and reacting materials / D. Iranshahia, E. Pourazadia, K. Paymoonia, M.R. Rahimpoura, A. Jahanmiria, B. Moghtaderib // *Chemical Engineering Journal.* – 2011. - № 178. — P. 264 – 275.

26 Dean L.E. The Penex Process for Pentane Isomerisation / L.E. Dean, H.R. Harris, D.H. Belden, V. Haensel // *Platinum Metals Rev.* – 1959. – 3, (1). – p. 9 – 11.

27 Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев // Учебник для вузов. 4-е изд. – М. : Химия. – 1988. – 592 с.

28 Баннов П.Г. Процессы переработки нефти / П. Г. Баннов // М. : ЦНИИТЭнефтехим. – 2000. – 224 с.

29 Naqvi S. R. New trends in improving gasoline quality and octane through naphtha isomerization: a short review / S. R. Naqvi, A. Bibi, M. Naqvi, T. Noor, A.-S. Nizami, M. Rehan, M. Ayoub // Applied Petrochemical Research. – 2018. – 8. – p. 131 – 139.

30 Hayati R. Development of a rule to maximize the research octane number (RON) of the isomerization product from light naphtha / R. Hayati, S. Z. Abghari, S. Sadighi, M. Bayat. // Korean J. Chem. Eng. – 2015. – 32(4). – p. 629 – 635.

31 Ghazizahedi Z. Heat transfer enhancement to decrease the energy consumption of a Light Naphtha Isomerization unit by means of heat exchanger network retrofitting / Z. Ghazizahedi, M Hayati-Ashtiani. // 2nd International Conference on Engineering Sciences, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – 433. – p. 9.

32 Ejtemaei M. Isomerization of C5 isomers in the BZSM-5 membrane reactor packed with Pt/SZ nanocatalyst / M. Ejtemaei, N. C. Aghdam, A. Babaluo, A. Tavakoli, B. Bayati. // Chemical Engineering and Processing. – 2018. – 25 p.

33 Бесков В.С. Общая химическая технология: учебник для вузов / В.С. Бесков – М. : ИКЦ «Академкнига», 2006. – 452 с.

34 Слинько М.Г., Мурзин Д.Ю. Кинетические исследования – основа математического моделирования и создания промышленных каталитических процессов / М. Г. Слинько, Д. Ю. Мурзин // Катализ в промышленности. – 2001. – №2. – с. 4 – 11.

35 Слинько М.Г. Нам необходима новая стратегия развития промышленного катализа / М. Г. Слинько // Катализ в промышленности. – 2007. – №1. – с. 3 – 8.

36 Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов / С.А. Ахметов // Уфа: Гилем. – 2002. – 672 с.

37 Mohaddecy R. S. Developing a steady-state kinetic model for industrial scale semi-regenerative catalytic naphtha reforming process / R. S. Mohaddecy, S. Sadighi. // *Chem. Ind.* – Иран. 2014. – 63 (5-6). – p. 149 – 154.

38 Sadighi S. Optimizing an industrial scale naphtha catalytic reforming plant using a hybrid artificial neural network and genetic algorithm technique / S. Sadighi, R. S. Mohaddecy, A. Norouzian // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis.* – 2015. – 10 (2). – p. 210 – 220.

39 Mehraban M. A mathematical model for decoking process of the catalyst in catalytic naphtha reforming radial flow reactor / M. Mehraban, B. H. Shahraki // *Fuel Processing Technology.* – 2019. - № 188. – p. 172 – 178.

40 Ahmed A.M. Modelling of an industrial naphtha isomerization reactor and development and assessment of a new isomerization process / A.M. Ahmed, A. T. Jarullah, F. M.Abed, I. M. Mujtaba // *Chemical Engineering Research and Design.* – September 2018. – V. 137. – Pages 33 – 46.

41 Hamadi A. S. Material balance and reaction kinetics modeling for Penex isomerization process In Daura refinery / A. S. Hamadi, R. A. Kadhim // *MATEC Web of Conferences.* – 2017. – 111.

42 Черножуков Н. И. Технология переработки нефти и газа. Ч. 3-я. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов / Н. И. Черножуков. Под ред. А. А. Гуреева и Б. И. Бондаренко, 6-е изд., пер. и доп. – М : Химия. – 1978. – 424 с.

43 Pasadakis N. Octane number prediction for gasoline blends / N. Pasadakis , V.Gaganis, C. Foteinopoulos // *Fuel Processing Technology.* – 2006 . – 87. – p. 505 – 509.

44 Oduola M. K Development of model equations for predicting gasoline blending properties / M. K. Oduola, A. I. Iyaomolere // *American Journal of Chemical Engineering.* – 2015. – №3(2 – 1). – p. 9 – 17.

45 Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов: Математические модели и их применение / Н.М. Островский // М. : Наука. – 2001. – 334 с.

46 Кравцов А.В. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы / А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина. – Томск: STT, 2000. – 192 с.

47 Иванчина Э. Д. Совершенствование промышленной технологии переработки углеводородного сырья с использованием платиновых катализаторов на основе нестационарной модели: дис. докт. техн. наук : 05.17.08 : защищена 15.05.2002 / Иванчина Эмилия Дмитриевна. – Томск, 2002. – 295 с.

48 Кравцов А.В. Системный анализ и повышение эффективности нефтеперерабатывающих производств методом математического моделирования: Учебное пособие / А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, С.А. Галушин, Д.С. Полубоярцев. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 170 с.

49 Проскурякова В. А. Химия нефти и газа / В. А. Проскурякова, А. Е. Драпкина. – Л.: Химия, 1981. – 359 с.

50 Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа / Ю.М. Жоров. – М. : Химия, 1985. – 464 с.

51 Чеканцев Н.В., Кравцов А.В., Дуброва Т.В. Формализованный механизм превращений углеводородов пентан-гексановой фракции на поверхности бифункциональных Pt-катализаторов изомеризации //Известия Томского политехнического университета, 2008. – т.312 – № 3. – С. 34–37.

52 Выходцев А.В., Чеканцев Н.В. Построение математической модели процесса изомеризации пентан-гексановой фракции на основе учета реакционной способности углеводородов // Современные техника и технологии: Материалы XIV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых – Томск, ТПУ, 24–28 марта 2008. – Томск: Изд. ТПУ, 2008. – С. 268–269.

53 Рид Р.С. Свойства газов и жидкостей / Р.С. Рид, Д.М. Праусниц, Т.К. Шервуд; пер. с англ. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.

54 Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов / И. Пригожин. – Ижевск : НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2001 – 461 с.

55 Сайт о химии [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – Режим доступа : <http://www.xumuk.ru>.

56 Обзор производства топлив в Республике Казахстан – настоящее и будущее [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://articlekz.com/article/21991>.

57 Обзор рынка катализаторов нефтепереработки в России. Отчет ООО "ИГ «Инфомайн»". – Москва, 2018. <http://www.infomine.ru/research/18/437>

58 Кирьянов Д.И. Современное состояние каталитического риформинга бензиновых фракций. Опыт производства и промышленной эксплуатации катализатора риформинга серии ПР / М. Д. Смоликов, В.В.Пашков, А.Г. Проскра, Е.В.Затолюкина, И.Е.Удрас, А.С.Белый // Рос.хим.ж. (Ж.Рос. хим. Об-ва им. Д.И.Менделеева). – 2007. – т. LI №4. – С.61-68.

59 Крачилов Д.К. Анализ показателей работы российских и зарубежных катализаторов риформинга на отечественных нефтеперерабатывающих заводах / О.Б.Тишкина, А.И.Ёлшин, И.Е.Кузора, В.И.Гурдин //Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012 г. - №3. – С 3-12.

60 Катализаторы риформинга. Разработка и освоение технологии производства <https://magazine.nftegaz.ru/articles/pererabotka/536536-katalizatory-riforming-razrabotka-i-osvoenie-tekhnologii-proizvodstva/>

61 Шарова Е.С. Повышение эффективности работы реакторного узла процесса риформинга бензинов с неподвижным зернистым слоем катализатора: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.17.08 / Шарова Екатерина Сергеевна – Томск, 2010. – 144 с.

62 Крачилов Д.К. Анализ показателей работы российских и зарубежных катализаторов риформинга на отечественных нефтеперерабатывающих заводах / Д.К. Крачилов, О.Б. Тишкина, А.И. Ёлшин, И.Е. Кузора, В.И. Гурдин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012 – №3 – С.3-11.

63 Плешакова Н.А. Опыт эксплуатации отечественных и зарубежных катализаторов риформинга на различных типах сырья / Н.А. Плешакова, Е.Н. Рохманько, И.В. Салмина, Н.Д. Черепкова, О.В. Бубнова, В.А. Тыщенко, К.Б. Рудяк // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013 – №6 – С.21-25.

64 <http://www.uop.com>

65 <http://www.axens.net>

67 Е.С. Шарова, Е.С. Климова, Д.С. Полубоярцев, А.В. Кравцов. Системный анализ и тестирование катализаторов риформинга бензинов с применением формально-кинетического подхода // Труды 9-го Петербургского международного форума ТЭК – г. Санкт-Петербург, 25-27 марта 2009г. – г. Санкт-Петербург: Выставочное объединение «РЕСТЭК», 2009.

68 Некоторые катализаторы и каталитические процессы Института катализа. – Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1975. – с. 3-7.

69 Каталитический риформинг [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.neftegaz.kz/spravochnik/a/texnologii/kataliticheskij-riforming.html>.

70 Домерг Б., Ватрипон Л. Дальнейшее развитие технологии изомеризации парафинов // Нефтепереработка и нефтехимия – 2001. – № 4. – с. 15-27.

71 Домерг Б., Ватрипон Л. Передовые решения для процессов изомеризации парафинов // Нефтепереработка и нефтехимия – 2003. – № 7. – с. 3-9.

72 A. Aguayo, A. Gayubo, A. Atutxa, M. Olazar, J. Bilbao, Catalyst Deactivation by Coke in the Transformation of Aqueous Ethanol into Hydrocarbons. Kinetic Modeling and Acidity Deterioration of the Catalyst, Ind. Eng. Chem. Res., 41(17) (2002) 4216–4224.

73 N. Ostrovskii, Problems in the study of catalyst deactivation kinetics, *Kinet. Catal.*, 2005, 46(5), 693-704.

74 Хан Б. Ч., Ты Н.В, Ахметов А.Ф. Сравнительный анализ различных схем изомеризации пентан-гексановой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия – 2008. – № 2 – С. 22-25.

75 Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Зыонг Ч.Т., Фан Ф. Разработка базы данных по октановым числам для математической модели процесса компаундирования товарных бензинов // Известия Томского политехнического университета – 2011. – Т. 318. № 3 – С. 75-80.

76 Технологический регламент комбинированной установки ЛК-6У ТОО «ПНХЗ». – 2017. – 124 с.

77 Технологический регламент комбинированной установки изомеризации и сплиттера нафты ТОО «ПНХЗ». – 2017. – 87 с.

78 Технологический регламент узел смешения бензинов комплекса компаундирования ТОО «ПНХЗ». – 2016. – 310 с.

79 Иванов, А.В. Твердые суперкислоты на основе оксида циркония: природа активных центров и изомеризация алканов / А.В. Иванов, Л.М. Кустов // Российский химический журнал. – 2000. – Т. 44. – №2. – С.21–52.

80 Gestel, J. Surface and Subsurface Platinum in Sulfated Zirconia Catalysts: Relation with Toluene Hydrogenation and n-Hexane Isomerization / J. Gestel, V.T. Nghiem, D. Guillaume, J.P. Gilson, J.C. Duchet // *Journal of Catalysis*. – 2002. – V. 212. –P. 173–181.

81 Смоликов, М.Д. Изучение роли состояния платины в катализаторах Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ для изомеризации n-гексана / М.Д. Смоликов, В.Б. Гончаров, Е.М. Садовская, К.В. Казанцев, Е.В. Затолокина, Д.И. Кирьянов, Е.А. Паукштис, Б.С. Бальжинимаев, А.С. Белый // Катализ в промышленности. –2013. – № 6. – С. 51–60.

82 Смоликов, М.Д. Исследование изомеризации n-гексана на Pt/SO₄/ZrO₂/Al₂O₃ катализаторах. Влияние состояния Pt на каталитические и адсорбционные свойства / М.Д. Смоликов, К.В. Казанцев, Е.В. Затолокина,

Д.И. Кирьянов, Е.А. Паукштис, А.С. Белый // Кинетика и Катализ. – 2010. – Т. 51. – № 4. – С. 608–618.

83 Yang, Y.-C. Al-promoted Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ with low sulfate content for n-heptane isomerization / Y.-C. Yang, H.-S. Weng // Applied Catalysis A: General. – 2010. – V. 384. – P. 94–100.

84 Кузнецов, П.Н. Новые катализаторы на основе диоксида циркония для изомеризации алканов нефтяных фракций / П.Н. Кузнецов, В.П. Твердохлебов, Л.И. Кузнецова, А.В. Казбанова, Д.А. Мельчаков, Н.Н. Довженко // Журнал Сибирского Федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2011. – Т. 4. – № 4. – С. 438–452.

85 Ruslan, N.N. IR study of active sites for n-heptane isomerization over MoO₃–ZrO₂ / N.N. Ruslan, N.A. Fadzillah, A.H. Karim, A.A. Jalil, S. Triwahyono // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 406. – P. 102–112.

86 Løften, T. Isomerisation of n-hexane over sulphated zirconia modified by noble metals / T. Løften, E.A. Blekkan // Appl. Catal. A: Gen. – 2006. – V. 299. – P. 250–257.

87 Smolikov M.D., Shkurenok V.A., Yablokova S.S. et al. // Catalysis in Industry. – 2017. – V. 9 (1) – P. 54-61.

88 Smolikov M.D., Bikmetova L.I., Kir'yanov D.I. et al. // Catalysis in Industry. – 2015. – V. 7 (1). – P. 24-29.

89 Smolikov M.D., Shkurenok V.A., Yablokova S.S. et. al. // Catalysis in Industry. – 2014. – V. 6 (3). – P. 223-230.

90 Hidalgo, J.M. Isomerization of C₅-C₇ paraffins over a Pt/WO₃-ZrO₂ catalyst using industrial feedstock / J.M. Hidalgo, D. Kaucký, O. Bortnovsky, R. Černý, et al. // Monatsh Chem. – 2014. – V. 145(9). – P. 1407-1416.

91 Volkova, G.G. n-hexane skeletal isomerization over sulfated zirconia catalysts with different Lewis acidity / G.G. Volkova, S.I. Reshetnikov, L.N. Shkuratova, A.A. Budneva, et. al. // Chem. Eng. J. – 2007. – Vol. 134. – P. 106–110.

92 Xu, X. Enhanced catalytic performance over Fe₂O₃-doped Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ in n-heptane hydroisomerization / X. Xu, T. Liu, P. Xie, Y. Yue, C. Miao, W. Hua, Z. Gao // *Catalysis Communications*. – 2014. V. 54. – P. 77–80.

93 Hidalgo, J.M. Tailoring of the structure of Pt/WO₃-ZrO₂ catalyst for high activity in skeletal isomerization of C₅-C₆ paraffins under industrially relevant conditions / J.M. Hidalgo, D. Kaucký, O. Bortnovsky, Z. Sobalík, et al. // *Res Chem Intermed*. – 2015. – Vol. 41(12). – P. 9425-9437.

94 Hua, W. Alumina-doped Pt/WO_x/ZrO₂ catalysts for n-heptane isomerization / W. Hua, J. Sommer // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – V. 232. – P. 129–135.

95 Shakun, A.N. Isomerization of light gasoline fractions: The efficiency of different catalysts and technologies / A.N. Shakun, M.L. Fedorova // *Catal. Ind.* – 2014. – Vol. 6(4). – P. 298-306.

96 Shakun, A. Isomalk-2: A low-temperature, light naphtha isomerization process / A. Shakun, I. Aranovich, E. Reis // 2012 12AIChE - 2012 AIChE Spring Meeting and 8th Global Congress on Process Safety, Conference Proceedings.

97 Шакун, А.Н. Способ изомеризации легких бензиновых фракций, содержащих С₇–С₈ парафиновые углеводороды / А.Н. Шакун, М.Л. Федорова // Патент РФ. – Приоритет от 20.07.2009. – № 2408659.

98 Hayati, R., Abghari, S.Z., Sadighi, S. et. al. – *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2015. – 32(4). – P. 629-635.

99 Zhang, Y. – *Petroleum Processing and Petrochemicals*. – 2013. – V. 44(9). – P. 93-96.

100 Valavarasu, G., Sairam, B. – *Petroleum Science and Technology*. – 2013. – V. 31(6). – P. 580-595.

101 Yongming, Z. – *Petroleum Processing and Petrochemicals*. – 2012. – V. 43(8). – P. 17-21.

102 Szoboszlai Z., Pölczmán G. – *Chemical Engineering Transactions*. – 2012. – V. 29. – P. 1003-1008.

103 Föttinger, K. In situ IR investigation of n-hexane isomerization over Pt containing sulfated zirconia / K. Föttinger, G. Kinger, H. Vinek // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 266. – P. 195–202.

104 Ремезов Д.А., Увеличение эффективности процесса компаундирования путем выбора рецептуры для получения различных марок бензина / Д. А. Ремезов, И.М.Долганов // *Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета (г. Томск, 17–20 мая 2016 г.)* / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – С. 377-378.

105 Кусова Я.В., Касьянова О.А. Повышение эффективности процесса компаундирования товарных бензинов с учетом неаддитивности октановых чисел компонентов / Я.В.Кусова, О.А.Касьянова, И.М.Долганов // *Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета (г. Томск, 17–20 мая 2016 г.)* / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – С. 360-361.

106 Карелина Н.В. Анализ и разработка математической модели процесса компаундирования автомобильных бензинов / Н.В.Карелина, Н.К. Кондрашев // *Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета (г. Томск, 17–20 мая 2016 г.)* / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – С. 347-348.

107 Иванчина Э.Д., Совершенствование промышленной технологии переработки углеводородного сырья с использованием платиновых катализаторов на основе нестационарной модели. – 2002. - 44 с.

108 Ivanchina E.D., Complex modeling system for optimization of compounding process in gasoline pool to produce high-octane finished gasoline fuel / E.D. Ivanchina, M.V. Kirgina ↑, N.V. Chekantsev, B.V. Sakhnevich, E.V. Sviridova, R.V. Romanovskiy // Chem. Eng. J. – 2015. - <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.014> - 12 p.

109 Кравцов А.В. Математическое моделирование процесса компаундирования товарных бензинов с учетом реакционной способности компонентов смеси / А.В. Кравцов, Э. Д. Иванчина, Ю.А. Смьшляева // Известия Томского политехнического университета. – 2009. - Т. 314. № 3. – 81-85 с.

110 Liu, H. Reaction performance and disappearance kinetics of n-pentane isomerization catalyzed by chloroaluminate ionic liquid / H. Liu, X. Meng, R. Zhang, Z. Liu, et. al. // Catal. Commun. – 2010. – V.12. – P.180–183.

111 Al-Kandari, H. Large scale hydroisomerization reactions of n-heptane on partially reduced MoO₃/TiO₂ / H. Al-Kandari, F. Al-Kharafi, A. Katrib // Applied Catalysis A: General. – 2009. – V. 361. – P. 81–85.

112 Al-Kandar, H.I. Isomerization reactions of n-hexane on partially reduced MoO₃/TiO₂ / H.I. Al-Kandar, F. Al-Kharafi, A. Katrib // Catal Commun. – 2008. – V. 9. – P. 847–852.

113 Farid, A. Isomerization of light naphtha (C₅, C₆) by catalysts containing molybdenum and tungsten prepared by sol–gel method / A. Farid, A. Boucenna // Eur. J. Sci. Res. – 2010. – V. 44 (3). – P. 430–436.

114 Macht, J. Consequences of acid strength for isomerization and elimination catalysis on solid acids / J. Macht, R.T. Carr, E. Iglesia // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – V. 131. – P. 6554–6565.

115 Кустов, Л.М. Ионные жидкости как каталитические среды / Л.М. Кустов, М.В. Васина, В.А. Ксенофонов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2004. - Т. XLVIII, № 6. – С. 13-35.

116 Liu, H. Reaction performance and disappearance kinetics of n-pentane isomerization catalyzed bichloroaluminate ionic liquid / H. Liu, X. Meng, R. Z. Zhang, Liu, et. al. // Catal. Commun. – 2010. – V. 12. – P. 180-183.

117 ASTM D6730-01(2011), Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100–Metre Capillary (with Precolumn) High-Resolution Gas Chromatography – ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

118 ASTM D2427-06(2015), Standard Test Method for Determination of C2 through C5 Hydrocarbons in Gasolines by Gas Chromatography – ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

119 ГОСТ Р 51941-2002 Бензины. Газохроматографический метод определения ароматических углеводородов - Москва: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 10 с.

120 ASTM D4052-16, Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, – ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

121 ASTM D86-17, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure. – ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

122 Gyngazova, M.S. Kinetic model of the catalytic reforming of gasolines in moving-bed reactors / M.S. Gyngazova, A.V. Kravtsov, E.D. Ivanchina, M.V. Korolenko, et. al. // Catalysis in industry. – 2010. - V. 2, No. 4. – P. 374–380.

123 Шакун, А.Н. Способ изомеризации легких бензиновых фракций, содержащих С7–С8 парафиновые углеводороды / А.Н. Шакун, М.Л. Федорова // Патент РФ. – Приоритет от 20.07.2009. – № 2408659.

124 Костенко, А.В. Освоение низкотемпературного процесса изомеризации легких бензиновых фракций «Изомалк-2» / А.В. Костенко, М.М.

Гоев, Е.В. Феркель, Л.И. Соловых, А.Н. Шакун, М.Л. Федорова // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2006. – № 2. – С. 58–59.

125 Башинский А.И., Вихман А.Г., Мириманян А.А. и др. Проектные решения по разработке комбинированной установки изомеризации с блоками подготовки сырья на НПЗ ОАО "Ангарская НХК" // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – №9.

126 Мириманян, А.А. О снижении содержания бензола в бензинах и риформатах / А.А. Мириманян, А.Г. Вихман, А.А. Мкртычев, В.Б. Марышев, П.Н. Боруцкий, В.Н. Можайко // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 8. – С. 11–14.

127 Гоев М.М., Цветков А.С. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2016. – № 3. – С. 17-19.

128 Иванчина Э. Д. Оптимизация состава углеводородного сырья в процессе изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием комплексной математической модели HYSYS-IZOMER / Э. Д. Иванчина, Н. В. Чеканцев, В. А. Чузлов, Ю. А. Смольянова // Известия Томского политехнического университета. – 2012 – Т. 321 – №. 3. – С. 130–132.

129 Иванчина, Э. Д. Оптимизация процесса изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием комплексной математической модели HYSYS-IZOMER / Э.Д. Иванчина, Н.В. Чеканцев, В.А. Чузлов, Ю.А. Смольянова, и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – Вып. 12. – С. 9–13.

130 Чеканцев, Н.В. Оптимизация состава перерабатываемого сырья на установках каталитического риформинга бензинов и изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием комплексной математической модели "HYSYS IZOMER ACTIV" / Н.В. Чеканцев, Э.Д. Иванчина, В.А. Чузлов, В.В. Куртуков // Фундаментальные исследования. – 2013 – №. 8-3. – С. 766–772.

131 Иванчина, Э.Д. Математическое моделирование каталитического процесса изомеризации пентан-гексановой фракции прямогонных бензинов /

Э.Д. Иванчина, Н.В. Чеканцев, В.А. Чузлов, В.И. Продан // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2014 – Т. 57 – №. 11. – С. 92–95.

132 Иванчина, Э.Д. Математическое моделирование каталитических процессов изомеризации прямогонных бензинов / Э.Д. Иванчина, В.А. Чузлов, Н.В. Чеканцев, К.В. Молотов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014 – №. 10. – С. 20–25.

133 Чузлов, В.А. Прогнозирование влияния состава перерабатываемого сырья и технологических режимов на эффективность работы промышленной установки изомеризации с использованием математической модели / В.А. Чузлов, Э.Д. Иванчина, И.М. Долганов, Д.В. Храпов, и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016 – №. 2. – С. 15–21.

134 Чузлов, В.А. Повышение эффективности процесса изомеризации лёгких бензиновых фракций за счёт оптимального распределения сырья / В.А. Чузлов, Э.Д. Иванчина, К.В. Молотов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016 – №. 4. – С. 12–17.

135 Чузлов, В.А. Анализ эффективности эксплуатации катализаторов процесса изомеризации легких бензиновых фракций методом математического моделирования / В.А. Чузлов, Э.Д. Иванчина, Ю.А. Смольянова, К.В. Молотов // Химия в интересах устойчивого развития. – 25. – 2017. – С. 449–456.

136 Chuzlov, V.A. Development of Complex Mathematical Model of Light Naphtha Isomerization and Rectification Processes / V.A. Chuzlov, N.V. Chekantsev, E.D. Ivanchina // Procedia Chemistry. – 2014 – Vol. 10. – P. 236–243.

137 Chuzlov, V.A. Efficiency Improvement of the Light Gasoline Fractions Isomerization by Mathematical Modeling / V.A. Chuzlov, E.D. Ivanchina, N.V. Chekantsev, K.V. Molotov // Procedia Engineering. – 2015 – Vol. 113. – P. 131–137.

138 Chuzlov, V.A. Simulation of Light Naphtha Isomerization Process / V.A. Chuzlov, E.D. Ivanchina, I.M. Dolganov, K.V. Molotov // Procedia Chemistry. – 2015 – Vol. 15. – P. 282–287.

139 Chuzlov, V.A. Development of computer modelling system as a tool for light naphtha isomerization improvement / V.A. Chuzlov, K.V. Molotov // *Petroleum and Coal*. – 2016 – Vol. 58 – №. 1. – P. 47–55.

140 Koksharov, A.G. Bifunctional pt-re reforming catalysts properties modelling / A.G. Koksharov, S.A. Faleev, E.S. Chernyakova, E.D. Ivanchina, et. al. // *Petroleum and Coal*. – 2016 – Vol. 58 – №. 7. – P. 726–731.

141 Chuzlov, V.A. Analysis of Optimal Process Flow Diagrams of Light Naphtha Isomerization Process by Mathematic Modelling Method (Article number 01036) / V.A. Chuzlov, K.V. Molotov // *MATEC Web of Conferences* . – 2016 – Vol. 85. – P. 1–6.

142 Chuzlov, V.A. The Branched C5 - C6 Hydrocarbons Synthesis on Pt – Catalyst / V.A. Chuzlov, E.D. Ivanchina, I.M. Dolganov, G.Z. Seytenova, et. al. // *Current Organic Synthesis*. – 2017 – Vol. 14 – №. 3. – P. 332–341.

143 Чузлов В.А. Математическое моделирование процесса изомеризации легких алканов на Павлодарском НПЗ / Э.Д.Иванчина, Р. М. Дюсова // *Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. Том II*; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. – 1075 с.

144 Дюсова Р. М. Математическое моделирование процесса изомеризации на ПНХЗ / Э.Д. Иванчина, В.А. Чузлов, Г.Ж. Сейтенова // *Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, имени профессора Л.П. Кулёва (г. Томск, 29 мая – 1 июня 2017 г.)* / Томский политехнический университет. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. – 557 с.

145 Дюсова Р. М. Мониторинг работы установки каталитического риформинга при условии сбалансированности металлической и кислотной активности катализатора / Г.Ж. Сейтенова, Э.Д. Иванчина // *Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXII Международного симпозиума имени*

академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 155-летию со дня рождения академика В.А. Обручева, 135-летию со дня рождения академика М.А.Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы и 110-летию первого выпуска инженеров в Сибири. Том II; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2018. – 923 с.

146 Dyussova R.M. Reduction of the quality reserve with the use of predictive models in the motor fuel production / V.A. Chuzlov, G.Y. Nazarova, A.A. Kislinskaya, G.Z. Sejtenova, M.A. Elubaj // *Petroleum and Coal*. – 2018. - 60 (3). – pp. 422-428.

147 Dyussova R.M. Industrial operation analysis of pt-re reforming catalyst at the industrial unit by predictive modelling method / E.D. Ivanchina, E.S. Chernyakova, I.V. Pchelintseva (Yakupova), G.Z. Sejtenova // *Petroleum and Coal*. – 2018. - 60 (3). – pp. 416-421.

148 Dyussova R.M. Increase in resource efficiency of motor gasoline production with the help of mathematical models / V. A. Chuzlov, I. M. Dolganov, I. O. Dolganova, G. Zh. Seitenova // *Petroleum and Coal*. – 2019. – Т. 61(1). – P. 58-63.

149 Dyussova R.M. Mathematical modeling of the process catalytic isomerization of light naphtha / E. D. Ivanchina, V. A. Chuzlov, N. R. Ivanchin, A. Borissov, G. Zh. Seitenova // *Petroleum and Coal*. – 2019. – 61 (2). – pp. 413-417.

150 Дюсова Р. М. Прогнозирование работы установки риформинга на Павлодарском НПЗ / Г. Ж. Сейтенова, В.А. Чузлов, Э.Д. Иванчина // VIII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием, посвященная 50-летию основания Института химии нефти. Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа. – Томск: Изд-во Института химии нефти, 2019.

151 Чузлов В.А. Влияние состава и качества сырья на рецептуру и свойства получаемых моторных топлив / Э.Д. Иванчина, А.Ю. Тюменцев, У.Н. Копычева, Р. Дюсова, Г. Сейтенова // *Технология нефти и газа*. – 2020 – №3.

152 А.с. № 4227 РК Компьютерная программа расчета изомеризации по технологии «за проход». (Республика Казахстан). – опубл. 25.06.2019 г. – С.2.

153 А.с. № 4214 РК Компьютерная программа расчета изомеризации по технологии с рециклом по н-пентану и н-гексану. (Республика Казахстан). – опубл. 25.06.2019 г. – С.2

154 А.с. № 4215 РК Компьютерная программа расчета процесса каталитического риформинга. (Республика Казахстан). – опубл. 25.06.2019 г. – С.2.

155 А.с. № 12667. Моделирующая компьютерная программа для прогнозирования процесса каталитического риформинга. (Республика Казахстан). – опубл. 19.10.2020 г. – С.2.

156 Дюсова Р.М. Тестирование и выбор катализатора на установке риформинга Павлодарского нефтехимического завода / Г.Ж. Сейтенова, Э.Д. Иванчина, Д.С. Полубоярцев, И.В. Пчелинцева // Деловой журнал Neftegaz.RU. –2020. – Сентябрьский выпуск № 9 (105) – с.68-74.

157 Дюсова Р.М. Оптимизация процессов изомеризации пентан-гексановых фракций на ПНЗ / Г.Ж. Сейтенова, Э.Д. Иванчина, Д.С. Полубоярцев, В.А. Чузлов // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2020. – с Октябрьский выпуск №10 (106) – с.164-167.

Приложение А

Характеристика бензиновых фракций нефтяных месторождений Западной Сибири (температура отбора 28—200 °С)

Нефть	Фракционный состав, °С				Плотность, т/м ³	Содержание углеводородов, %				
	н к	10%	50%	90%		ароматических	нафтеновых	парафиновых		
								всего	нормального строения	изоэстроения
Мортимьинская	67	90	130	182	0,747	10	35	55	24	31
Шаимская	56	70	132	185	0,732	8	36	56	-	-
Тевлияская	50	76	129	185	0,755	12	21	67	30	37
Мченчимытоская	78	88	136	181	0,742	7	24	69	30	39:
Усть-Балыкская:										
Б1	60	80	126	170	0,735	12	22	66	-	-
Б4-Б5	75	95	134	188	0,727	8	28	64	28	36
Б10	67	88	139	190	0,750	10	19	71	-	-
Ю2	63	87	137	190	0,748	11	22	67	28	39
смесь	75	88	135	190	0,742	7	24	69	25	44
Тепловская Б4	70	84	139	188	0,746	6	20	74	30	44
Каркатеевская Б10	59	72	135	194	0,752	9	18	73	32	41
Мамонтовская Б10	60	72	130	187	9,739	10	22	68	30	38
Южно-Балыхская Б10	69	89	130	180	0,733	11	19	70	42	28:
Западно-Сургутская										
Б2-Б3	88	114	145	187	0,738	7	25	68	25	43
Б10	55	80	132	165	0,741	7	21	72	32	40
Салымская Б4	60	70	122	180	0,743	10	21	69	34	35

Структура и основные блоки компьютерной системы сопровождения процесса каталитического риформинга

Эффективным методом прогностического моделирования процессов переработки углеводородного сырья является метод математического моделирования. Данный метод имеет высокую точность описания параметров технологических процессов, не требует высоких материальных затрат, учитывает влияние внешних факторов (изменение состава сырья, изменение требований к конечным продуктам) на показатели действующего производства

В данной работе анализ промышленной эксплуатации катализатора каталитического риформинга проводился на компьютерной системе сопровождения процесса риформинга. Для работы в программе требуются указать тип установки, технологические параметры, состав сырья и катализата

В диалоговом окне указана установка риформинга, дата отбора исходных параметров и тип расчета (рисунок 1, 2). Все три параметра можно изменять и регулировать. Так в графе «*Тип расчета*» можно выбрать:

- расчет текущей активности катализатора;
- расчет оптимальной активности катализатора;
- исследование влияния состава сырья;
- прогнозирование активности катализатора;
- исследование влияния режимов

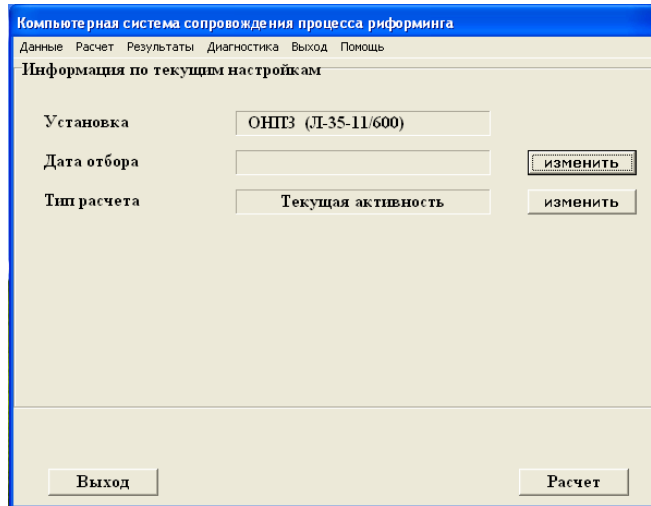


Рисунок 1 – Основное диалоговое окно программы

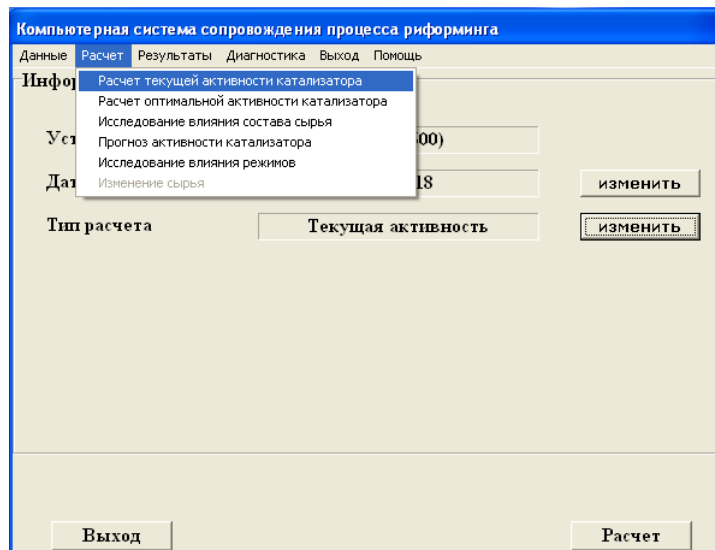


Рисунок 2 – Диалоговое окно для выбора типа расчета

Для расчета данных для новой даты, выбираем «Данные» → «Выбор данных» либо «Набор данных» → «Технологические параметры» или «Состав сырья и продукта»

После того, как все исходные данные сохранены под именем соответствующей даты отбора, производим расчет. По окончании расчета появляется окно с результатами расчета на программе, где отображены основные показатели процесса

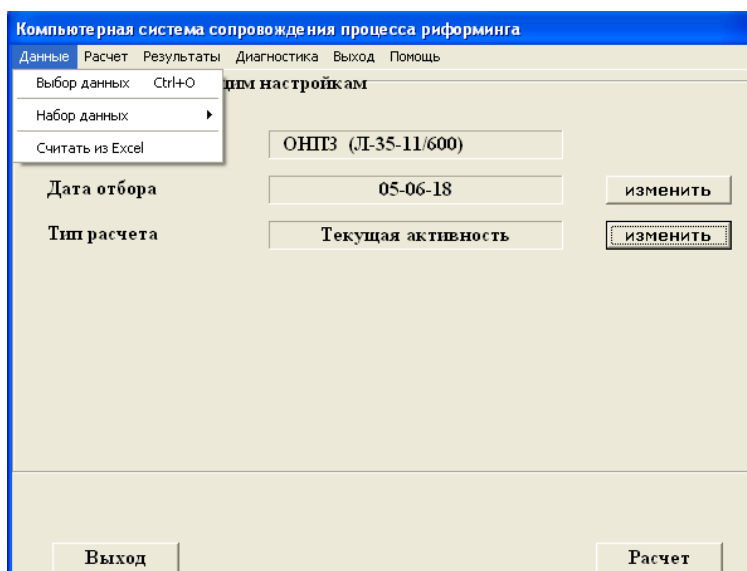


Рисунок 3 – Диалоговое окно для выбора данных в компьютерной программе

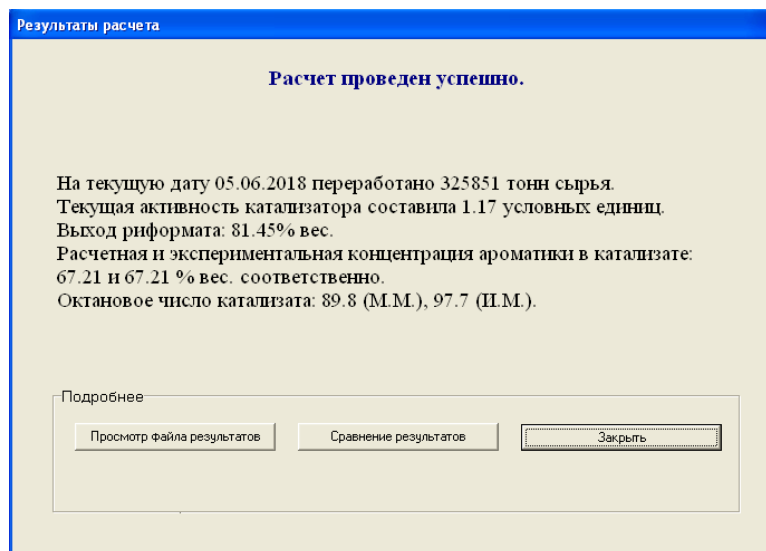


Рисунок 4 – Диалоговое окно результатов расчета на компьютерной программе

Для просмотра детальных результатов по составу продукта и условиям протекания процесса нажимаем «*Просмотр файлов результатов*». В открывшемся окне отображены компонентный и групповой составы продукта, а также технологические показатели процесса

Результаты расчета														
Дата	05-06-18		05-06-18		05-06-18									
	Смерч	Расч.	Экстр.	расч.	расч.	расч.	расч.	расч.	расч.	расч.	расч.	расч.	расч.	расч.
H2	00.00	01.85	00.00											
C1	00.00	00.00	00.00											
C2	00.00	00.00	00.00											
C3	00.00	00.01	00.01											
н-С4	00.00	01.37	02.01											
н-С5	07.01	01.72	02.53											
н-С6	04.93	01.05	01.55											
н-С7	05.08	02.13	03.12											
н-С8	05.17	00.73	01.07											
н-С9	04.34	00.20	00.29											
н-С10	05.64	0.04	0.07											
н-С4	00.00	00.25	00.27											
н-С5	03.47	02.65	02.84											
н-С6	05.17	02.81	03.00											
н-С7	04.64	07.69	08.22											
н-С8	04.30	04.00	04.28											
н-С9	01.52	00.35	00.37											
н-С10	02.82	0.03	0.03											
ЗР	00.72	00.20	00.19											
МЭР	02.65	00.69	00.66											
МЭРР	04.09	01.84	01.77											
ЭГ	01.76	00.01	00.01											

и-пар-эфф-и	и-пар-эфф-и	и-пар-эфф-и	и-пар-эфф-и	и-пар-эфф-и	и-пар-эфф-и	и-пар-эфф-и	и-пар-эфф-и	и-пар-эфф-и	и-пар-эфф-и
расч.	экстр.	расч.	экстр.	расч.	экстр.	расч.	экстр.	расч.	экстр.
C1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C4	2.01	1.85	0.27	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C5	2.53	2.32	2.84	3.05	0.19	0.06	0.00	0.00	0.00
C6	1.55	1.42	3.00	3.23	0.66	0.21	0.01	0.02	0.96
C7	3.12	2.87	8.22	8.84	1.77	0.56	0.03	0.10	24.16
C8	1.07	0.98	4.28	4.60	0.22	0.07	0.01	0.05	21.24
C9	0.29	0.27	0.37	0.40	0.00	0.00	0.44	1.76	16.68
C10	-0.07	-0.06	-0.03	-0.03	0.00	0.00	-0.01	-0.03	4.17
Групповой состав	10.51	9.66	18.96	20.38	2.84	0.90	0.48	1.90	67.21

Р-2	Р-3	Р-4					
температура, °С	499	500	499.5	расход, м³/ч	140.2	выга, ррт	19.2
давление, атм	22.5	21.6	21.10	октавное число, мм	89.8	водород, % об	96.9
				октавное число, мм	97.7	скорость подачи	1.9
кокс на катализаторе, % масс.	17.14			переработанное сырье, т	225851	число крекинок	4.7
зтор на катализаторе, % масс.	1.00			кратн.добр. ВСТ, м³/м³	1365.2	кратн.добр. ВСТ, мном/мном	8.5

Рисунок 5 – Диалоговое окно подробного результата расчета каталитического риформинга

Также для сравнения двух и более дат выбираем «Сравнение результатов» и выбираем нужную дату для сравнения

Таким образом, математическая модель процесса каталитического риформинга позволяет решить большой спектр задач – от анализа данных, для текущей переработки сырья, до прогнозирования энергоэффективной работы всей установки в целом.

Авторские свидетельства

КАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

СВИДЕТЕЛЬСТВО
О ВНЕСЕНИИ СВЕДЕНИЙ В ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РЕЕСТР
ПРАВ НА ОБЪЕКТЫ, ОХРАНЯЕМЫЕ АВТОРСКИМ ПРАВОМ
 № 4227 от «25» июня 2019 года

Фамилия, имя, отчество (если оно указано в документе, удостоверяющем личность) автора (ав):
ДЮСОВА РИЗАГУЛЬ МУСЛИМОВНА, БУРУМБАЕВА ГАЛИА РАШИДОВНА, СЕЙТЕНОВА ГАЙНИ
ЖУМАТАЛИЕВНА

Вид объекта авторского права: программа для ЭВМ

Название объекта: Компьютерная программа расчета процесса полимеризации по технологии «3D-принт»

Дата создания объекта: 20.03.2019





Копия свидетельства размещена на сайте <http://www.kazpatent.kz> и в разделе «Авторские права» базы данных интеллектуальной собственности Республики Казахстан <http://www.kazpatent.kz>

Полнотекстовый документ размещен по адресу <http://www.kazpatent.kz> в разделе «Авторские права» <http://www.kazpatent.kz>

Подпись: 
Осланов Е.К.



КАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

СВИДЕТЕЛЬСТВО
О ВНЕСЕНИИ СВЕДЕНИЙ В ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РЕЕСТР
ПРАВ НА ОБЪЕКТЫ, ОХРАНЯЕМЫЕ АВТОРСКИМ ПРАВОМ
 № 4214 от «25» июня 2019 года

Фамилия, имя, отчество (если оно указано в документе, удостоверяющем личность) автора (ав):
ДЮСОВА РИЗАГУЛЬ МУСЛИМОВНА, БУРУМБАЕВА ГАЛИЯ РАШИДОВНА, СЕЙТЕНОВА ГАЙНИ
ЖУМАТАЛИЕВНА

Вид объекта авторского права: программа для ЭВМ

Название объекта: Компьютерная программа расчета процесса взомеивзвзвнн по технологии с репиклом по
в-пентаву и в-гексаву.

Дата создания объекта: 09.04.2019





Копия свидетельства размещена на официальном сайте Агентства
 «Интеллектуальное право» по адресу: <http://www.kazpatent.kz>

Подлинность документа, размещено на официальном сайте Агентства
 «Интеллектуальное право» по адресу: <http://www.kazpatent.kz>

Подпись: 
Осланов Е.К.


 КАЗАКСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

СВИДЕТЕЛЬСТВО

**О ВНЕСЕНИИ СВЕДЕНИЙ В ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РЕЕСТР
ПРАВ НА ОБЪЕКТЫ, ОХРАНЯЕМЫЕ АВТОРСКИМ ПРАВОМ**

№ 4215 от «25» июня 2019 года

Фамилия, имя, отчество, (если оно указано в документе, удостоверяющем личность) автора (ав):
**ДЮСОВА РИЗАГУЛЬ МУСЛИМОВНА СЕЙТЕНОВА ГАЙНИ ЖУМАГАЛИЕВНА БУРУМБАТРА
ГАЛТИЯРАШИТОВНА**

Вид объекта авторского права: **программа для ЭВМ**

Название объекта: **Компьютерная программа расчета процесса каталитического раформинга**

Дата создания объекта: **17.05.2019**





Копия свидетельства по адресу: <http://www.kazpatent.kz>, Департамент
 «Интеллектуальные ресурсы» Министерства национальной экономики Республики Казахстан, филиал по городу Алматы.

Подлинность документа можно проверить по адресу: <http://kazpatent.kz>
 в разделе «Авторское право»: <http://copyright.kazpatent.kz>

Подписано ЭЦП
Оспанов Е.К.



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

**АВТОРЛЫҚ ҚҰҚЫҚПЕН ҚОРҒАЛАТЫН ОБЪЕКТІЛЕРГЕ ҚҰҚЫҚТАРДЫҢ
МЕМЛЕКЕТТІК ТІЗІЛІМГЕ МӘЛІМЕТТЕРДІ ЕНГІЗУ ТУРАЛЫ**

ҚУӘЛІК
 2020 жылғы «19» қазан № 12667

Автордың (пардың) жөні, аты, әкесінің аты (егер ол жеке басын куәландыратын құжатта көрсетілсе):
**БҰРУМБАЕВА ГАЛИЯ РАШИДОВНА, СЕЙТЕНОВА ГАЙНИ ЖУМАГАЛИЕВНА, ЛЮСОВА
РИЗАГУЛЬ МУСЛИМОВНА, МАРАЛБАЕВА КАРИНА РУСЛАНОВНА**

Авторлық құқық объектісі: **ЭЕМ-ге арналған бағдарлама**

Объектінің атауы: **Моделирующая компьютерная программа для прогнозирования процесса
каталитического реформинга**

Объектіні жасаған күні: **03.08.2020**

Құжат түзетушісінің аты: www.kazpatent.kz
 Авторлық құқық: info@kazpatent.kz
 Подполная информация: www.kazpatent.kz
 в разделе «Авторское право»: <http://www.kazpatent.kz>

Подписано ЭЦП
Абулхайров Н.А.

Меморандума о сотрудничестве и намерении

МЕМОРАНДУМ О ПАРТНЕРСТВЕ И НАМЕРЕНИИ

Настоящий Меморандум составлен и заключен «24» 04 2020 года между:

ТОО «Павлодарский нефтехимический завод», в дальнейшем именуемым «Партнер-1», в лице Генерального директора **Алсеитова Оспанбека Балтабаевича**, действующего на основании Устава, с одной стороны, и **РГП на ПХВ «Павлодарский государственный университет имени С. Торайгырова»**, в дальнейшем именуемым «Партнер-2», в лице ректора **Бегентаева Мейрама Мухаметрахимовича**, действующего на основании Устава, с другой стороны, в дальнейшем совместно именуемые как «Стороны», заключили настоящий Меморандум о партнёрстве и намерении за № 2004.12 от «24» 04 2020 года (далее – Меморандум) о нижеследующем:

СТАТЬЯ 1. ЦЕЛЬ МЕМОРАНДУМА

- 1.1. Целью настоящего Меморандума является установление и обеспечение взаимовыгодного партнерства и намерений Сторон в научно – исследовательской деятельности;
- 1.2. Стороны договорились о том, что реализация цели, указанной в п.1.1. Меморандума, будет осуществляться Партнером-2 самостоятельно и за свой счет.
- 1.3. В целях исполнения настоящего Меморандума Стороны с учетом п.1.2. Меморандума определяют следующие сферы взаимного партнерства и сотрудничества:
 - научно – исследовательские;
 - опытно – конструкторские;
 - испытательские;
 иные виды взаимоотношений, согласованные Сторонами в процессе сотрудничества.
- 1.4. Конкретные условия сотрудничества, вытекающие из целей и задач настоящего Меморандума, и иные условия, признаваемые Сторонами как существенные, при необходимости, будут указаны в Основном договоре.

СТАТЬЯ 2. НАМЕРЕНИЯ СТОРОН

В рамках настоящего Меморандума Стороны соглашаются, что:

- 2.1. Партнер-1 обсудит с Партнером-2 сферы взаимного партнерства и сотрудничества в научно – исследовательской деятельности.
- 2.2. Партнер-2, при наличии письменного согласия Партнера-1, проводит научно – исследовательские, опытно – конструкторские и испытательные работы в рамках норм технологического регламента установок.

СТАТЬЯ 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТОРОН

- 3.1. В рамках настоящего Меморандума Стороны осуществляют взаимодействие на принципах:
 - равенства, честного партнерства и уважения интересов;
 - взаимной выгоды и защиты интересов друг друга;
 - оказания услуг на конкурентных условиях;
 - определения долей участия размерами вкладов сторон в случае осуществления совместных проектов;
 - открытости по отношению друг к другу и во взаимоотношениях с третьими лицами;
 - публичности и готовности расширения рамок сотрудничества за счет включения третьих лиц;
 - соответствия деятельности Сторон их целям и видам деятельности;




7.12. Настоящий Меморандум составлен в 2-х идентичных экземплярах (на казахском и русском языках), имеющих одинаковую юридическую силу, по одному экземпляру для каждой из Сторон.

**СТАТЬЯ 8. ЮРИДИЧЕСКИЕ АДРЕСА,
ПОДПИСИ И ПЕЧАТИ СТОРОН**

Товарищество с ограниченной
ответственностью «Павлодарский
нефтехимический завод»
РК, 140000, г. Павлодар,
ул.Химкомбинатовская, 1
БИН 001140000362

РГП на ПХВ «Павлодарский
государственный университет
имени С. Торайгырова»
РК, 140008, г. Павлодар,
ул. Ломова, 64
БИН 990140004654

Генеральный директор

Ректор


_____ / Алseitов О.Б.


_____ / Бегентаев М.М.

« 17 » апреля 20 20 г.
М.П. 

« 17 » апреля 20 20 г.
М.П. 



6
