

На правах рукописи

Галушин Сергей Анатольевич

**МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ
ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ
РЕАКТОРАХ УСТАНОВОК РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ**

(05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2004

Работа выполнена в Томском политехническом университете

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Иванчина Э.Д.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Бесков В.С.

доктор физико-математических наук, профессор

Ильин А.П.

Ведущая организация:

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН

Защита диссертации состоится «18» мая 2004 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «16» апреля 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

к.т.н.

_____ Петровская Т.С.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Одной из наиболее важных научно-технических проблем катализа является увеличение длительности срока эксплуатации контактов, особенно на основе драгметаллов. При этом дезактивация катализатора – многостадийный процесс, который состоит из взаимосвязанных, одновременно протекающих явлений. Поскольку элементарный акт химического превращения не зависит от размера реакционного аппарата, а скорость процессов переноса массы и энергии реагентов в зоне реакции определяется гидродинамическим режимом и, соответственно, размерами аппаратов, поэтому основной путь, заключающийся в экспериментальном исследовании протекающих процессов на лабораторных и пилотных установках с целью подбора катализатора, который сейчас применяется для решения этой проблемы, является недостаточно эффективным. Это делает объективно необходимым применение метода математического моделирования на основе физико-химических закономерностей реакторных процессов с учетом их нестационарности.

При разработке математических моделей процесса каталитического риформинга бензинов четко выделяется два пути для описания физико-химических закономерностей:

- на основе регрессионных соотношений, устанавливающих взаимосвязь входных и выходных параметров по принципу «черного ящика»;
- на основе анализа механизма и кинетики реакций, протекающих на поверхности Pt-контакта.

Первый подход, хотя он и оказался неплототворным, до сих пор используется для целей автоматизированного управления, например, для корректировки октанового числа варьированием температуры в реакторах.

Второй подход основан на глубоком понимании физико-химических закономерностей процесса и методологии системного анализа. Сущность этой методологии заключается в том, что вся информация о промышленных пробегах катализаторов накапливается в интеллектуальной компьютерной системе для разработки полной нестационарной модели процесса. При этом реакторные процессы изучаются в соответствии с иерархической структурой этой методологии на различных уровнях: «элементарный акт химического превращения» – «зерно» – «слой» – «реактор» – «технологическая схема» или «химическое производство».

Таким образом, актуальность этой научно-технической проблемы заключается в необходимости увеличения длительности срока эксплуатации платиновых катализаторов моделированием нестационарных процессов на поверхности этих контактов в промышленных реакторах риформинга бензинов.

Цель работы – анализ и исследование нестационарных процессов на поверхности платиносодержащих катализаторов для увеличения длительности их эксплуатации, оптимизации

режимов и устройств реактора промышленных установок риформинга бензинов. Эта цель была достигнута решением следующих задач:

— разработкой стратегии системного анализа динамических процессов на поверхности Pt-контакта при эксплуатации и регенерации;

— построением математической модели диспергирования платины при окислительном хлорировании катализаторов;

— разработкой методики расчета массы и состава кокса по результатам анализов газов регенерации;

— расчетом оптимальных параметров процесса осернения с учетом физико-химических свойств катализатора;

— созданием технологически профилированной многозонной математической модели реакторного блока с радиальным вводом сырья с целью расчета и прогнозирования эффективных режимов эксплуатации Pt-катализаторов переработки углеводородного сырья;

— построением методики обработки экспериментальных данных углеводородного состава сырья и продуктов риформинга;

— разработкой методических основ построения компьютерной моделирующей системы для расчета и оптимизации динамических процессов на поверхности Pt-контакта.

На защиту выносятся:

1. Стратегия системного анализа режимов эксплуатации катализаторов риформинга.
2. Математические модели формирования активных центров при регенерации Pt-катализаторов риформинга.
3. Технологически профилированная многозонная математическая модель реакторного блока с радиальным вводом сырья.
4. Методические основы построения компьютерной моделирующей системы для расчета и оптимизации динамических процессов на поверхности Pt-контакта.

Научная новизна

С использованием системного подхода впервые разработана стратегия анализа промышленного процесса каталитического риформинга с учетом закономерностей формирования активной поверхности катализатора. Одновременно количественно показано взаимное влияние режимов эксплуатации Pt-контактов в сырьевом цикле и условий регенерации этих катализаторов.

При этом:

— Предложена методика расчета массы кокса и его состава по результатам анализов газов регенерации.

— Разработана методика количественного анализа качества процесса оксихлорирования в промышленных условиях.

— Получена математическая модель процесса сульфидирования Pt-катализатора с учетом его физико-химических свойств.

— Разработана база данных для обработки углеводородных составов сырья и продуктов, определенных по различным методикам хроматографического анализа.

— Построены компьютерные моделирующие системы на основе разработанных моделей для повышения эффективности эксплуатации промышленных установок каталитического риформинга.

Практическая ценность

Разработаны математические модели, и на их основе созданы компьютерные моделирующие системы для оптимизации динамики процессов на активной поверхности промышленных Pt-катализаторов риформинга. Имеется 8 регистраций программ и 4 акта об их внедрении. Эти программы внедрены и активно используются на ряде отечественных нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ): ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», Сургутском ЗСК, Новокуйбышевском НПЗ, Ачинском НПЗ, Ангарском НПЗ, а также в Институте проблем переработки углеводородов СО РАН и на кафедре химической технологии топлива Томского политехнического университета.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на IV-ой Российской конференции с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» III-ей Российской конференции с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов», Стерлитамак, 2000 г.; Первой Всероссийской научной internet-конференции «Компьютерное и математическое моделирование в естественных и технических науках», Тамбов, 2001 г.; Третьем международном научном симпозиуме студентов, аспирантов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», Томск, 2000 г.; Russian-Dutch Workshop “Catalysis for sustainable development”, Novosibirsk, 2002; XV International Conference on Chemical Reactors, Helsinki, 2001; Всероссийской научной конференции ученых и студентов «Нефтегазовые и химические технологии», Самара, 2001 г.; II-ой региональной научной конференции молодых ученых «Химия нефти и газа 2001», Томск, 2001 г.; I-ой Международной Школе-конференции по катализу «Каталитический дизайн – от исследований на молекулярном уровне к практической реализации», ИК СО РАН, Новосибирск, 2002 г.; II-ой Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий», Томск, 2002 г.; III-ей Региональной студенческой научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 2002 г.; Международном форуме «Топливо-энергетический комплекс России: Региональные аспекты», С-Петербург, 2002–2004 гг.; XVI-ой Всероссийской конференции по химическим реакторам (с международным участием) "ХИМПРЕАКТОР-16", Казань, 2003 г.; V международной конференции «Химия нефти и газа», Томск, 2003 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 39 работ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 191 страницах машинописного текста, содержит 24 рисунка, 46 таблиц, библиография включает 144 наименования.

Содержание работы

В первой главе содержится анализ публикаций, касающихся изучения динамических процессов на поверхности Pt-катализаторов. Подробно рассмотрены этапы развития метода математического моделирования этих процессов. Рассмотрены различные варианты компьютерных моделирующих систем и обоснован выбор систем на основе физико-химических закономерностей процесса.

Сформулированы основные цели и задачи работы, обоснованы теоретическая и практическая значимость работы.

Впервые количественно обоснована стратегия системного анализа для изучения и оптимизации динамических процессов на поверхности Pt-контактов (рис. 1).



Рисунок 1 – Последовательность этапов системного анализа и оптимизации процесса риформинга бензинов

При этом показано взаимное влияние режимов процессов эксплуатации и регенерации на активность, селективность и стабильность Pt-катализаторов.

Вторая глава посвящена моделированию процессов формирования активной поверхности Pt-катализатора риформинга. Необходимость создания математических моделей этих процессов обусловлена, прежде всего, тем, что они определяющим образом влияют на работу катализатора и отвечают за его активность, селективность и стабильность в рабочем цикле.

Процесс формирования активной поверхности катализатора можно разбить условно на две стадии: формирование самого активного компонента (энергетической силы катализатора) и его диспергирование по поверхности носителя (формирование макроструктуры). Энергетическая сила катализатора формируется при приготовлении катализатора. Для катализаторов риформинга осуществляют внедрение электронных промоторов (Re, Sn) в кристаллы платины, которые изменяют ее электронное состояние, повышая её активность, стабильность и селективность в целевых реакциях.

Диспергирование катализатора проводят методом окислительного хлорирования катализатора, в результате которого формируется ультрадисперсная поверхность платины.

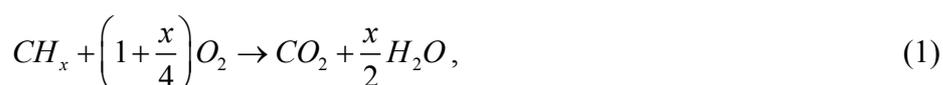
Свежесформированная поверхность платины является термодинамически не устойчивой из-за большой поверхностной энергии, поэтому её необходимо стабилизировать. Это осуществляют осернением катализатора.

Качество формирования активной поверхности катализатора определяющим образом влияет на работу катализатора в рабочем цикле и качество получаемой продукции. Технологически этот процесс можно разделить на три стадии:

1. Окислительная регенерация поверхности катализатора путем выжигания кокса.
2. Формирование макроструктуры катализатора методом оксихлорирования.
3. Стабилизация ультрадисперсных активных центров методом осернения.

Структура кокса характеризуется в основном соотношением количества атомов углерода к водороду. Рыхлый кокс имеет высокий индекс водорода (отношение $H/C=1-1.5$), а графитообразный – низкий ($H/C=0.1-1$). Соответственно данные о структуре кокса характеризуют работу установки в предыдущем цикле и объясняют присутствие на поверхности Pt-катализатора остаточного кокса, что снижает активность катализатора.

Методика расчета основана на результатах анализа циркулирующих газов регенерации. Реакцию горения в общем виде можно записать как:



где x – отношение числа молей водорода к 1 моль углерода, изменяется в пределах от 0.1 до 2.

Для определения состава и количества кокса необходимо знать количество кислорода, израсходованного на регенерацию, и количество образовавшегося при этом углекислого газа. Исходя из чего можно рассчитать количество израсходованного кислорода и образовавшегося углекислого газа при следующих допущениях:

1. В результате горения не образуется CO, на практике это допущение подтверждается отсутствием CO в отходящих газах.

2. В воздухе, подаваемом на регенерацию, отсутствует CO₂ и образуется только за счет реакций горения кокса.

3. Количество отходящих газов равно количеству подаваемого воздуха, это допущение справедливо в силу того, что объем циркулирующего контура постоянный и мал относительно скорости циркулирующего газа.

4. Молярный объем газа при нормальных условиях равен молярному объему идеального газа 22.4 м³/кмоль.

При этом:

$$N_H = (N_{O_2} - N_{CO_2}) \cdot 4 \quad (2)$$

где N_H – количество атомов водорода в коксе, кмоль;

N_{O_2} – общее количество израсходованного кислорода, кмоль;

N_{CO_2} – общее количество образовавшегося углекислого газа, кмоль;

Массу кокса можно рассчитать исходя из количества углерода и водорода, а отношение количества моль водорода к углероду x равно:

$$x = \frac{N_H}{N_C} \quad (3)$$

Результаты расчета по данной методике расчета массы и состава кокса приведены в табл. 1 для установки ЛГ-35-8/300Б ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» по результатам регенерации 2001 и 2002 гг. Из нее видно, что в 2002 году кокс был более рыхлой структуры ($H/C=1.55$), чем в 2001 г. (1.47), что соответствует более мягким режимам эксплуатации.

Таблица 1 – Расчет массы и состава кокса на установке ЛГ-35-8/300Б ООО «КИНЕФ» 2001 и 2002 гг.

Регенерация, год	Количество кислорода, кмоль	Количество углекислого газа, кмоль	Количество водорода, кмоль	Масса кокса, кг.	Отношение водорода к углероду
2001	239	97	142	1304	1.47
2002	260	98	152	1330	1.55

Показано, что количество и состав кокса определяющим образом влияет на проведение регенерации, вторым этапом которой является формирование активной поверхности платинового контакта или диспергирование, что обеспечивает максимальный доступ реагентов к активному компоненту. Это позволяет не только повысить энергетическую силу активного компонента, но и обеспечить максимальное его использование в химических реакциях.

Выполненные в работе исследования показывают, что диспергирование платины осуществляется в процессе окислительного хлорирования катализатора (оксихлорирование). Смысл этой операции заключается в создании таких условий, при которых происходит редиспергирование платины на поверхности носителя, а также насыщение $\gamma-Al_2O_3$ хлором. Надо подчеркнуть особую важность этой стадии, так как именно на этой стадии происходит формирование активной поверхности катализатора (рис. 2).

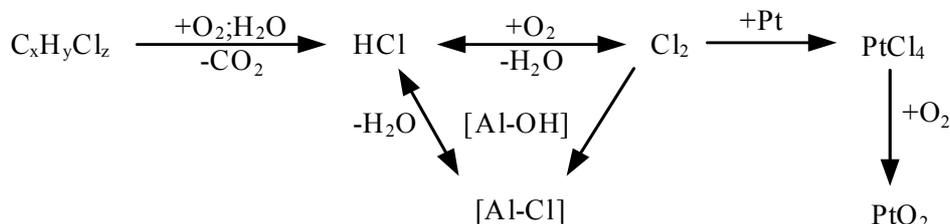
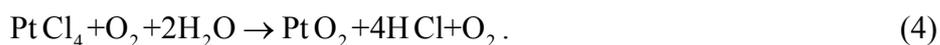


Рисунок 2 – Схема превращений реагентов в процессе окислительного хлорирования катализатора

Исследованы закономерности процесса оксихлорирования и показано, что в первую очередь идет насыщение носителя ($\gamma-Al_2O_3$) хлором, при этом, происходит замещение поверхностных гидроксильных групп на атомы хлора. В качестве заместителя, хлор может быть как в виде HCl , так и в виде Cl_2 . Насыщение носителя хлором – обратимая реакция, её равновесие определяется водно-хлорным балансом в реакционной среде. Введение хлора в носитель

увеличивает кислотную функцию катализатора. Таким образом, контролируя водно-хлорный баланс, можно добиться оптимального соотношения кислотной и металлической функции катализатора. Если на катализаторе преобладают металлические центры, то уменьшается выход и октановое число катализата. При увеличении кислотной активности снижается селективность процесса.

После насыщения носителя идет процесс диспергирования платины, как показано на схеме превращений (рис. 2), он осуществляется в две стадии. На первой стадии платина реагирует с Cl_2 , в результате чего образуется промежуточный комплекс PtCl_4 . На второй стадии происходит взаимодействие промежуточного комплекса с кислородом:



Скоростью протекания этой реакции определяется дисперсность платины, которая в свою очередь зависит от температуры, концентрации кислорода и хлора и влажности системы.

Концентрации хлористого водорода и хлора были рассчитаны из условия термодинамического равновесия реакции:



Константа равновесия этой реакции выражается через значения парциального давления компонентов. При окислительном хлорировании вследствие значительного разбавления газа инертными компонентами (азотом, диоксидом углерода), высокой концентрации кислорода при малом его потреблении парциальное давление кислорода P_{O_2} может быть принято постоянным.

Исходя из этого формулу уравнение равновесия реакции (5) можно записать в виде:

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{HCl}}^2} = Kp \cdot P_{\text{O}_2}^{0.5} = \text{const} \quad (6)$$

Концентрация кислорода, подача хлорорганики и общее давление в системе на производстве измеряются, а влажность системы можно определить по давлению и температуре в сепараторе. На основании чего можно рассчитать мольное отношение воды и хлороводорода.

Давление насыщенных паров воды определено по эмпирической формуле на основе справочных данных:

$$P_{i.i.} = 0.005499 + 0.000806 \cdot T - 0.000012 \cdot T^2 + 10^{-6} \cdot T^3 \quad (7)$$

где $P_{i.i.}$ – давление насыщенных паров воды, кг/см^2 ;

T – температура, $^\circ\text{C}$.

На основании расчетов количества моль воды и хлора в системе можно рассчитать их отношение. Конверсию хлористого водорода в хлор можно рассчитать через мольное отношение воды к хлороводороду, подставляя его в выражение (6).

Разработанная математическая модель на основе приведенных выше физико-химических закономерностях позволила определить оптимальные параметры окислительного хлорирования

катализаторов риформинга с учетом влажности системы и определить степень конверсии хлороводорода в хлор. Из выполненных расчетов режимов процесса оксихлорирования (рис. 3) на установке ЛЧ-35-11/1000 ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» в 2001 и 2002 гг. видно, что количество образованного Cl_2 в % на массу катализатора в 2002 году меньше, чем в 2001 г. (0.25 и 0.32 соответственно), хотя количество поданной хлорорганики было больше. Это свидетельствует об неоптимальных режимах оксихлорирования в 2002 г. Проведенные расчеты показали, что на всем интервале колебаний температуры и влажности системы концентрация хлора на катализаторе может изменяться на 20–30 %, что составляет в пересчете на октановое число 2–3 пункта.

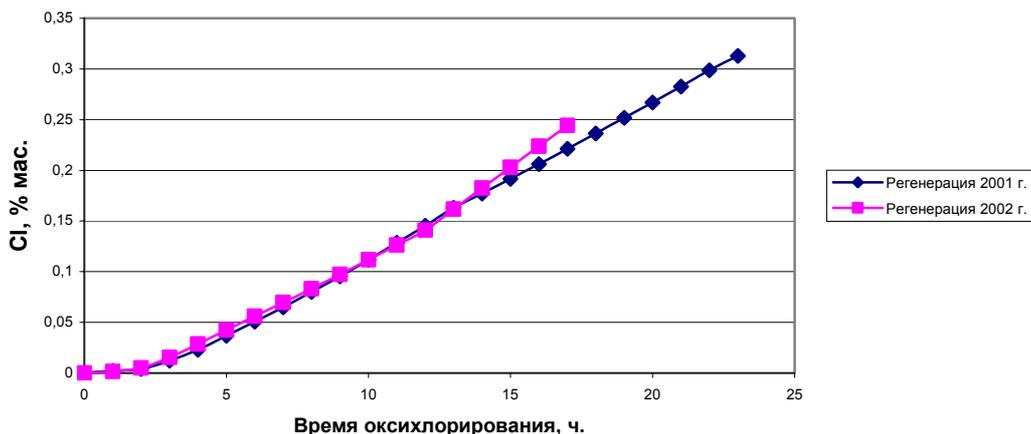


Рисунок 3 – Расчет процесса оксихлорирования на установке ЛЧ-35-11/1000 ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» в 2001 и 2002 гг.

Следующим этапом после формирования активной поверхности катализатора и его ультрадисперсной структуры является стабилизация её состояния (рис. 1). Высокодисперсное состояние платины является термодинамически неустойчивым вследствие большой поверхностной энергии. При высоких температурах платина спекается, что приводит к уменьшению активной поверхности. Для стабилизации поверхности применяют процесс предварительного осернения катализатора. Сера образует сульфидные мостики между частицами металла, тем самым не давая ему спекаться. Частичная дезактивация серой переводит процесс из диффузионной области в кинетическую, так как сера является каталитическим ядом и блокирует активные центры, что увеличивает выход конечного продукта. Сера образует прочные связи с атомами Re, что способствует подавлению побочных реакций гидрогенолиза углеводородов и высокому значению концентрации водорода в водородсодержащем газе.

В работе предложена следующая модель осернения катализатора:



Различие в адсорбции серы на рение и платине заключается в том, что на рение сера адсорбируется необратимо, а на платине происходит ее десорбция в атмосферу

водородсодержащего газа. Количество серы на катализаторе в данном случае определяется реакцией адсорбции на платине, равновесие которой зависит от температуры:

$$Kp_2 = Kp_1 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right), \quad (9)$$

где Kp_1 – константа равновесия адсорбции при $T_1=500$ °С равна 3.5;

ΔH – теплота адсорбции серы на платине, Дж/моль;

T_2 – температура процесса, К.

Разработанная математическая модель процесса осернения дает количественную оценку подаваемой серы в зависимости от температуры процесса и химического состава катализатора (рис.4). Так при отношении Pt:Re=0.2:0.4 доля десорбированной серы составила 5.13 %, а при отношении Pt:Re=0.4:0.2 – 10.27 % при 500 °С.

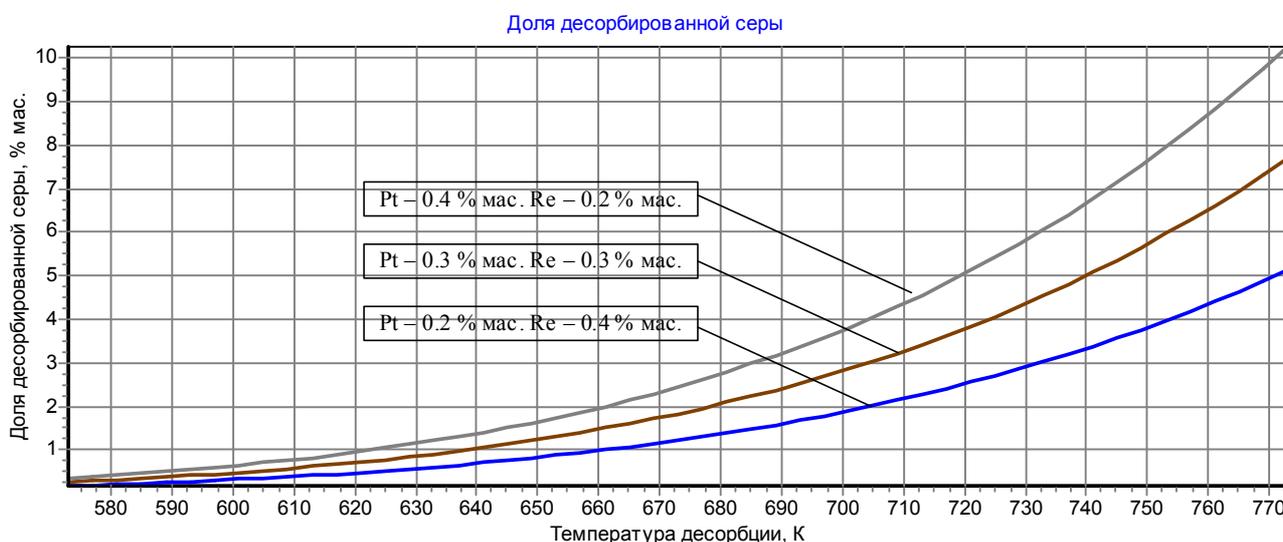
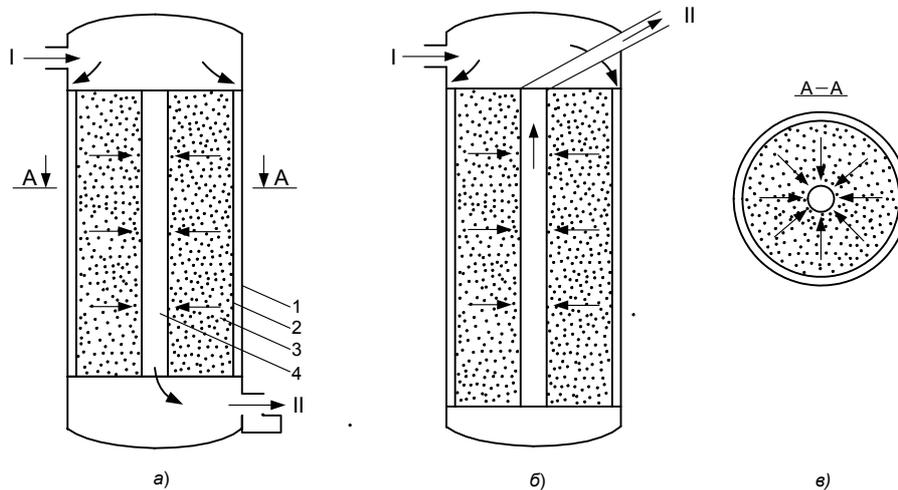


Рисунок 4 – Зависимость десорбции серы от температуры с поверхности различных катализаторов

Таким образом, показано, что при изменении отношения Pt/Re с 0.2:0.4 до 0.4:0.2 доля десорбированной серы увеличивается в два раза.

Следующим этапом эксплуатации катализатора является рабочий цикл. В *третьей главе* рассмотрены вопросы построения математической модели реакторного блока каталитического риформинга с учетом направления радиального ввода сырья.

Исследованы гидродинамические закономерности гетерогенно-каталитических процессов нефтепереработки, которые осуществляются в условиях изменяющейся активности катализатора. Одной из причин дезактивации Pt-контакта является отложение кокса на активной поверхности. Оно является неравномерным по слою из-за существенного различия объемных скоростей газового потока при движении в радиальном направлении и температуры вследствие неизотермичности процессов.



(1 – корпус аппарата, 2 – катализаторная корзина, 3 – катализатор, 4 – коллектор)

Потоки: I – гидрогенизат, II – катализат

Рисунок 5 – Схема движения газового потока от периферии к центру в реакторе радиальным вводом сырья

Расчеты на модели показали неравномерность отложения кокса, которое усиливается неравномерностью полей концентраций и температур по ширине слоя реактора с радиальным вводом сырья (Рис. 5, а и б).

Линейная скорость потока при движении от периферии к центру существенно возрастает за счет уменьшения площади поперечного сечения по конусу движения газосырьевой смеси. Это приводит к различной интенсивности массообменных процессов в периферийной и центральной областях. Возрастание объемной скорости газового потока в одной части аппарата и снижение ее в другой части аппарата приводит к изменению времени и соответствующему изменению конверсии в этих частях аппарата.

Одним из возможных путей частичного устранения неравномерности распределения полей концентраций и температур является изменение направления сырьевого потока от центра к периферии.

Выполненные исследования показали, что при построении математической модели реакторного блока процесса каталитического риформинга бензинов в условиях изменяющейся скорости подачи сырья для нестационарного процесса превращения углеводородов на Pt-контактах, должна быть принята многозонная система с радиальным движением потока в пределах каждой зоны. Предварительно выполнена количественная оценка степени неоднородности полей концентраций и температур, ведущих к неравномерности отложений кокса.

Уравнения материального и теплового балансов в пределах каждой зоны, при движении газового потока в неподвижном слое катализатора, могут быть записаны следующим образом:

$$\begin{aligned}
 G_c \frac{\partial C_i}{\partial Z} + G_c \frac{\partial C_i}{\partial V_n} &= \sum W_j \\
 G_c \frac{\partial T_i}{\partial Z} + G_c \frac{\partial T_i}{\partial V_n} &= - \frac{\sum \Delta H_j \cdot W_j}{C_p}
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

при $Z=0$: $C_i=0$, $T_i=0$;

при $V_n=0$, $C_i=C_i^\circ$, $T_i=T_i^\circ$ (на входе в зону),

где j – номер реакции, согласно схеме превращения сырья в продукт;

n – номер зоны реактора;

Z – приведенное время или общий объем переработанного сырья, м^3 ;

G_C – газовый расход, $\text{м}^3/\text{ч}$;

V – объем катализатора, м^3 ;

C_i – концентрация веществ, $\text{моль}/\text{м}^3$;

W_j – скорость химической реакции, $\text{моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$;

ΔH_j – тепловой эффект химической реакции, $\text{Дж}/\text{моль}$;

C_p – теплоемкость смеси, $\text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$.

В приведенной модели зоны могут образовываться сечением коаксиальными цилиндрами для учета радиального изменения объемной и линейной скорости газосырьевого потока. Расчет выполняется при задании функции распределения относительных значений скоростей.

При движении газосырьевого потока через неподвижный зернистый слой катализатора входными значениями концентраций и температур каждой последующей зоны являются выходные значения этих параметров потока на выходе из предыдущей зоны.

Следует отметить, что неравномерность отложения кокса в случае направления газового потока от центра к периферии существенно ниже, чем в случае противоположного направления. Расчеты на модели показали также, что сумма выхода ароматических углеводородов в случае направления потока от центра к периферии на 2-4% выше, что объясняется более равномерным снижением активности катализатора.

Как известно, тепловой эффект каталитического риформинга определяется как содержанием нафтенов в сырье, так и глубиной превращения углеводородов. Тепловой эффект реакций наибольший при контакте с периферийными слоями катализатора и затухает по мере передвижения к центру при направлении движения, указанном на рис. 5.

С этой целью объем катализатора в реакторах был условно разбит на 7 зон с одинаковым интервалом по радиусу. Объем каждой зоны увеличивается с увеличением площади поперечного сечения, температура снижается вследствие эндотермичности процесса. Выход ароматических углеводородов сохраняется по ходу движения газосырьевой смеси при движении от одной условной зоны к другой. Высокие значения объемных скоростей в начальных зонах и низкий выход ароматики вследствие этого компенсируются более высокими температурами. Расчеты показали, что выход ароматических углеводородов возрастает за счет увеличения степени превращения парафинов и циклопентанов.

Таким образом, наблюдается гидродинамическая неравномерность движения газосырьевого потока от периферии к центру, вызванная неравномерностью отложения кокса на поверхности катализатора, а также неравномерность температур и концентрации углеводородов.

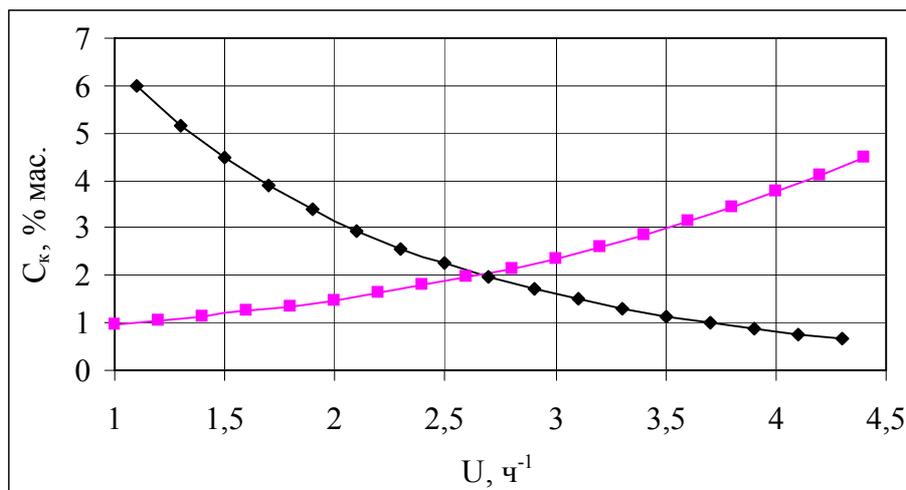
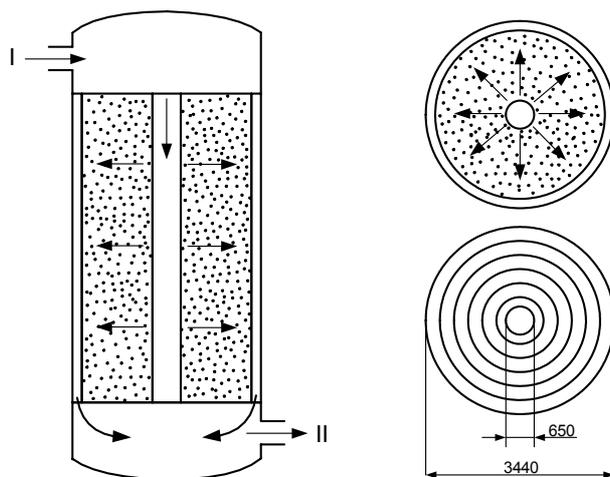


Рисунок 6 – Зависимость концентрации кокса на поверхности катализатора в зависимости от объемной скорости движения потока в различных направлениях

Активность катализатора изменяется в меньшей степени при движении от центра к периферии (рис. 7).



Потоки: I – гидрогенизат, II – катализат

Рисунок 7 – Схема движения газового потока от центра к периферии в реакторе радиальным вводом сырья

Выход целевого продукта возрастает на 1–2 % при изменении направления газосырьевого потока от центра к периферии (табл. 2). Снижение коксообразования на 1–2% позволит увеличить межрегенерационный цикл в 1.2–1.3 раза.

Таблица 2 – Влияние направления газосырьевого потока на выход ароматических углеводородов

Номер зоны	Направление движения потока					
	прямое (рис. 5)			обратное (рис. 7)		
	Объемная скорость движения потока V , ч. ⁻¹	Температура T , °С	Ароматика, т/ч.	Объемная скорость движения потока V , ч. ⁻¹	Температура T , °С	Ароматика, т/ч.
1	0.6	481	16.00	0.6	430	15.06
2	0.8	465	14.90	0.8	450	14.95
3	1.0	450	12.69	1.0	460	14.60
6	1.6	445	11.70	1.6	471	13.72
7	2.5	440	8.89	2.5	481	12.98
Среднеинтегральный выход			12.83	Среднеинтегральный выход		14.2

Завершающий этап системного анализа является создание компьютерной системы. В *четвертой главе* выполнена разработка компьютерной системы промышленного процесса каталитического риформинга на Pt-катализаторах. Приведен обзор существующих отечественных и зарубежных моделирующих систем. Показаны их основные преимущества и недостатки. Универсальные моделирующие системы имеют, как правило, ряд недостатков, среди которых статистические модели расчета, упрощенная кинетическая схема превращений, отсутствие базы данных по катализаторам и т.д. Для устранения этих недостатков используются моделирующие системы реакторного блока.

Специфика химических многокомпонентных процессов в реакторах затрудняет автоматизированный синтез их систем (по сравнению с синтезом аппаратов подготовки сырья для химических реакции, разделение продуктов и т.д.). Для этих процессов характерно:

- динамический характер режимов в аппаратах химического превращения;
- многомерность систем уравнений математического описания рассматриваемого класса процессов, обусловленная учетом взаимодействия индивидуальных компонентов реакций;
- многокритериальность и многоэкстремальность полевой функций оптимизации, вызванная необходимостью поиска компромиссных технико-экономических оценок;
- многовариантность технологических схем реакторных систем, вытекающая из специфики конкретного производства.

С промышленных установок поступают данные, различающиеся по набору индивидуальных компонентов, так как отсутствует ГОСТИрованная методика представления данных анализа. Вследствие чего возникла объективная необходимость разработки базы данных, позволяющей проводить агрегирование углеводородного состава сырья и продуктов к составу, используемому программой для расчета.

Агрегирование углеводородного состава идет по гомологическим группам, числу атомов углерода и детонационной стойкости углеводородов. Именно учет различия детонационной стойкости среди изомеров позволяет наиболее качественно прогнозировать качество получаемого продукта.

В результате работы составлен рабочий модуль программы «basadan», который представляет собой программно реализованную методику по обработке экспериментальных данных для компьютерного анализа работы промышленных установок производства бензинов.

При разработке компьютерных программ используется модульный принцип их построения. Программы строятся из отдельных модулей, каждый из которых выполняет свою функцию. При этом для моделирования химико-технологических систем целесообразно разрабатывать модули, соответствующие реальным технологическим операциям, что позволяет разработку программы разбить на этапы. Это существенно облегчает как разработку интерфейса программ, так и работу с ними конечных пользователей. При разработке программ следует уделять большое внимание простоте и понятности работы программы с простым пользователем, это во многом определяет доступность программы для использования инженерно техническим составом предприятий.

Нами разработаны компьютерные программы для расчета и оптимизации процессов формирования активной поверхности катализатора (рис. 8 а) и его эксплуатации с учетом динамических процессов протекающих на его поверхности (рис. 8 б).

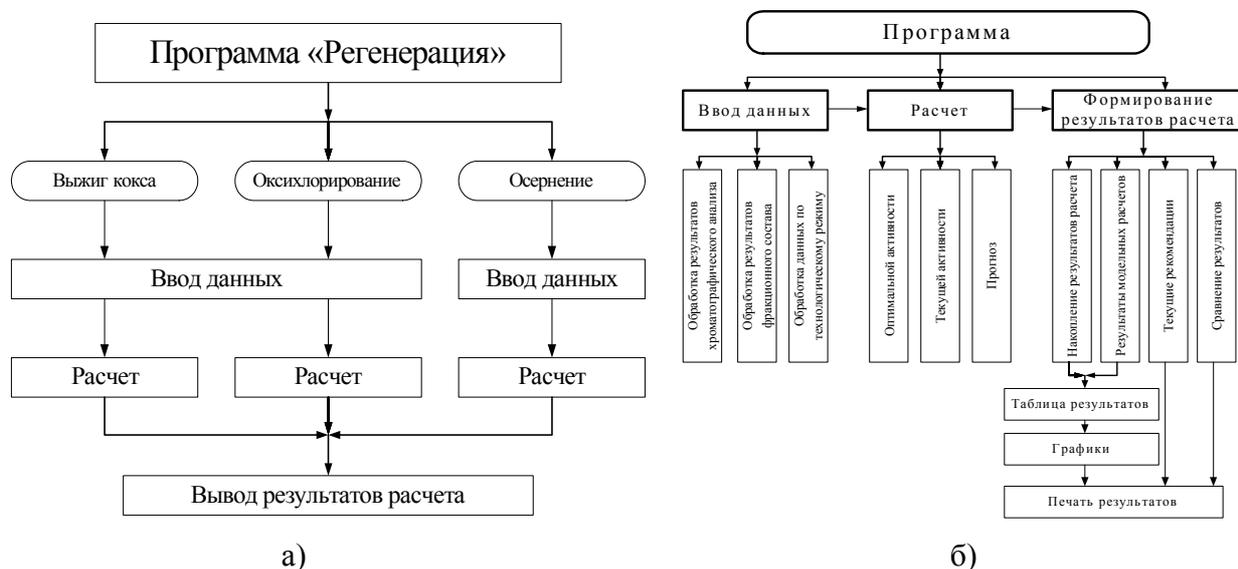


Рисунок 8 – Структуры программ (а – «Регенерация», б – «Активность» и «Прогноз»)

Таким образом, разработанные компьютерные программы позволяют оптимизировать процессы формирования активной поверхности катализатора, добиваясь тем самым самой оптимальной начальной активности катализатора, что определяющим образом влияет на весь рабочий цикл. А также оптимизировать эксплуатацию установки путем постоянного контроля за динамическими процессами, протекающими на поверхности катализатора, и прогноза работы установки.

Пятая глава посвящена повышению эффективности промышленных процессов риформинга с использованием разработанной компьютерной системы технологического моделирования.

С точки зрения технологии процесс риформинга можно разбить на два основных этапа: это этап подготовки активной поверхности катализатора (регенерация) и эксплуатация катализатора. Как отмечалось выше, нами разработаны компьютерные программы, которые позволяют оптимизировать эти процессы. Эти программы внедрены и с успехом используются на многих отечественных НПЗ.

Правильное формирование активной поверхности катализатора позволяет получать более качественный продукт и продлить срок службы катализатора. В конечном счете это дает наиболее эффективное использование катализатора за счет продления как межрегенерационного периода, так и количества регенераций. Формирование активной поверхности определяющим образом влияет на начальную активность катализатора и весь рабочий цикл. Из рис. 8 видно, что высокая начальная активность вызывает быструю дезактивацию катализатора (катализатор ПР-51, 2 цикл), тогда как работа на оптимальной активности позволяет поддерживать ее на постоянном уровне (катализатор ПР-51, 3 цикл).

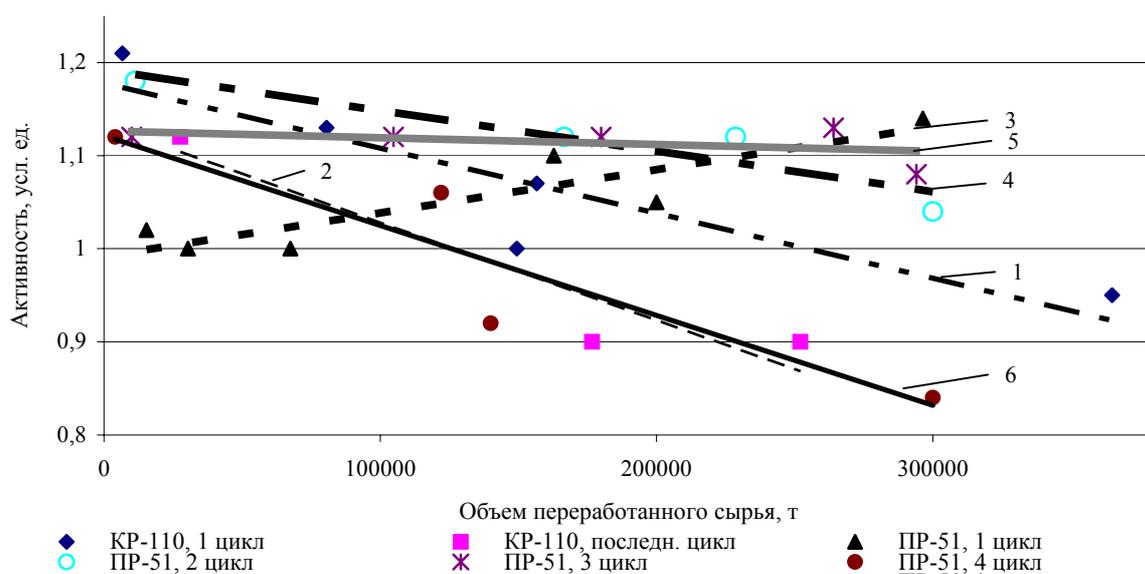


Рисунок 9 – Зависимость активности катализатора от объема переработанного сырья для установки ЛГ-35-8/300Б КИНЕФ в различных сырьевых циклах

В течение рабочего цикла также необходимо следить за состоянием активной поверхности катализатора при помощи наших программ и делать прогнозные расчеты. С помощью разработанных программ нами выполнены расчеты для различных НПЗ.

В качестве примера можно привести прогнозный расчет для установки ЛГ-35-8/300Б ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» (табл. 3) для различного сырья и различной нагрузки по сырью, что позволяет прогнозировать работу не только конкретной установки, но и планировать остановки установок на регенерацию или ремонт. Проведенные расчеты показали (табл. 3), что

при увеличении скорости подачи сырья (Пар/(Нафт+Аром)=1.29) с 58 до 68 м³/ч, температура на входе в первый реактор при этом изменится на конец рабочего цикла с 489 до 495 °С при выходе ароматики 43.8 % мас.

Таблица 3 – Прогноз работы установки ЛГ-35-8/300Б КИНЕФ на 300000т. при различной нагрузке и разном сырье

Показатели	Сырье 1		Сырье 2	
	68	58	68	58
Скорость подачи сырья, м ³ /ч	68	58	68	58
Кратн. цирк. нм ³ /м ³	1044.1	1224.1	1044.1	1224.1
Объем переработанного сырья, т.	300000	300000	300000	300000
Температура входа, °С	495	489	496	490
Пар/(Нафт+Аром) в сырье	1.29		1.42	
Активность, у.е.	1.04	1.04	1.04	1.04
Выход водорода, % мас.	1.91	1.87	1.89	1.86
Ароматика, % мас. в катализате	43.8	43.8	43.5	43.6
Выход риформата, % на сырье	89.25	88.96	88.25	87.86
Кокс, % мас. на катал.	8.6	6.34	8.25	6.18
Степень ароматизации, %	3	2.66	5.41	5.25
Степень изомеризации, %	64	63	57	56

Таким образом, разработанные нами компьютерные системы для повышения эффективности промышленных процессов риформинга позволяют решать целый ряд задач:

1. Расчет оптимальных условий ведения процесса регенерации катализатора.
2. Контроль текущего состояния катализатора и работы установки в целом с учетом технологических особенностей и качества подаваемого сырья.
3. Прогнозирование работы установки на определенный период с учетом дезактивации катализатора.
4. Тестирование различных катализаторов на выбранном сырье и технологии.
5. Существенно повысить качество получаемого продукта, срок эксплуатации катализатора, длину межрегенерационного периода и соответственно затраты на производство бензина.

Выводы

1. Разработана стратегия системного анализа реакторных процессов каталитического риформинга бензиновых фракций, которая заключается в последовательном изучении этапов приготовления, формирования и дезактивации активной поверхности Pt-контакта.

2. Показано на примере промышленных установок риформинга, что динамика изменения активности Pt-контакта зависит от режимов его эксплуатации и регенерации, и ее учет обеспечивает проведение процесса при оптимальной активности, что снижает коксообразование на 2–4 %.

3. Получена физико-химическая модель процесса диспергирования Pt на Al₂O₃, которая позволяет:

- а) количественно оценить степень изменения дисперсности Pt;

- б) рассчитать концентрацию хлора на катализаторе в зависимости температуры и влажности системы, которая на всем интервале колебания режимных параметров может изменяться на 20–30 %, что составляет в пересчете на октановое число 2–3 пункта.

4. Установлено количественное соотношение для активации Pt-катализатора серой в зависимости от физических и химических характеристик катализатора, которое может составлять от 0.059 до 0.078 % мас. серы на массу катализатора.

5. Разработана методика определения массы и состава кокса по анализам газов регенерации. Расчеты показали наличие графитообразного кокса (отношение Н/С=0.1–1) на поверхности, что делает возможным прогнозирование активности катализатора в течение сырьевого цикла.

6. Показано, что в реакторе с радиальным вводом сырья эндотермический процесс каталитического риформинга более эффективен при направлении газосырьевой смеси от центра к периферии, селективность целевых реакций при этом увеличивается на 2–4 %.

7. В целом разработанная компьютерная система, включающая в себя базу данных катализаторов и программно-реализованные физико-химические модели, внедрение которой на НПЗ (ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», Сургутском ЗСК, Новокуйбышевском НПЗ, Ачинском НПЗ, Ангарском НПЗ) позволило:

- а) определять текущую активность катализатора;
- б) рассчитывать оптимальную активность катализатора и тем самым снижать коксообразование на катализаторе;
- в) проводить прогнозные технологические расчеты работы установок;
- г) определять скорость дезактивации промышленного Pt-контакта;
- д) осуществлять тестирование и подбор катализаторов риформинга;
- е) оптимизировать процессы формирования активной поверхности катализатора в течение регенерации.

Основные результаты опубликованы в работах:

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А. Тестирование промышленных катализаторов риформинга бензинов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология (Межвузовский сборник научных трудов) – Иваново: Химико-технологический институт, 2000. – Т 4. – Вып. 3. – С. 65–72.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Кряжев А.И., Аверин С.Н., Галушин С.А. Моделирование кинетики дезактивации платиновых катализаторов риформинга бензинов // Материалы IV Российской конференции с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» III Российская конференция с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов». – Sterlitamak, 2000. – С. 252–253

3. A.V. Kravtsov, E.D. Ivanchina, L.V. Krupenya, S.A. Galushin Reduction of coke formation on Pt-Re catalysts of gasolines reforming // Abstracts of the Russian-Dutch Workshop "Catalysis for sustainable development". – Novosibirsk, 2002. – P. 271.
4. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Крупня Л.В., Галушин С.А., Ананьина И.В. Математическое моделирование межмолекулярных взаимодействий при компаундировании высокооктановых товарных бензинов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология (Межвузовский сборник научных трудов) – Иваново, 2002. – Т. 45. – Вып. 3. – С. 139–142.
5. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Крупня Л.В., Галушин С.А., Баянова Т.Н. Оценка рабочего потенциала катализатора риформинга с использованием интеллектуальной компьютерной системы // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология (Межвузовский сборник научных трудов) – Иваново, 2002. – Т. 45. – Вып. 3. – С. 136–139
6. Kravtsov A.V., Ivanchina E.D., Dykonova L.V., S.A. Galushin Physico-chemical and technological basis for computer forecasting and optimization of benzine processing // XV International Conference on Chemical Reactors. – Helsinki, 2001. – P. 34.
7. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Аверин С.П., Галушин С.А. Оценка рабочего потенциала катализатора риформинга с использованием интеллектуальной компьютерной системы // Материалы научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития Российских НПЗ». – С-Петербург, 2002. – С.31–36.
8. Кравцов А.В., Галушин С.А., Иванчина Э.Д., Ярмухаметов Р.Р. Выбор катализатора для процесса риформинга бензиновых фракций и оценка технологических режимов его эксплуатации и регенерации с применением нестационарной кинетической модели // Материалы научно-практической конференции «Перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии». – С-Петербург, 2004. – С.127–145.
9. A.V. Kravtsov, E.D. Ivanchina, L.V. Krupenya, S.A. Galushin Reduction of Coke Formation on Pt-Re Gasoline Reforming Catalysts // Chemistry for Sustainable Development. – 2003. – V. 11 – P. 131–133.
10. Иванчина Э.Д., Кудаков С.А., Бочина Л.И., Галушин С.А. Изучение динамических процессов на поверхности платиносодержащих катализаторов риформинга методом математического моделирования // Тезисы докладов XVI Всероссийская конференция по химическим реакторам «ХИМПРЕАКТОР-16». – Казань, 2003. – С. 258–261.
11. Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Костина Г.В., Галушин С.А. Оптимизация режимов эксплуатации и тестирование Pt-катализаторов риформинга с использованием нестационарной математической модели // Тезисы докладов XVI Всероссийская конференция по химическим реакторам «ХИМПРЕАКТОР-16». – Казань, 2003. – С. 78–81.

12. Ярмухаметов Р.Р., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полубоярцев Д.С. Выбор катализатора для переработки бензиновых фракций и оценка технологических режимов его эксплуатации и регенерации с применением нестационарной кинетической модели // Материалы V международной конференции «Химия нефти и газа». – Томск, 2003. – С. 388–390.
13. A.V. Kravtsov, E.D. Ivanchina, S.A. Galushin, D.S. Poluboyartsev Mathematical modeling of reactor unit of reforming system taking into account different radial directions of row-gas flow // XVI International Conference on Chemical Reactors. – Berlin, 2003. – P. 325–328.
14. A.V. Kravtsov, E.D. Ivanchina, S.A. Galushin, D.S. Poluboyartsev Appraisal of Pt-catalysts and prediction of development work duty in industrial technology of reforming of benzine using non-stationary kinetic model // XVI International Conference on Chemical Reactors. – Berlin, 2003. – P. 264–268.
15. А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, С.А. Галушин, Д.С. Полубоярцев, Е.Н. Воропаева, Д.И. Мельник Оценка эффективности реакторного блока установки риформинга с применением математической модели процесса // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – №1. – С. 119-122
16. Р.Р. Ярмухаметов, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, С.А. Галушин, Д.И. Мельник Использование нестационарной кинетической модели для оценки условий риформирования бензиновой фракции на полиметаллическом катализаторе КР-108У // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 308. – №2.
17. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сгибнев А.В., Галушин С.А. Рекламно-техническое описание программы «ОПТИМ» 50200000005 Томский политехнический университет (ТПУ). – 4с.; IBM PC; MS/DOS; Программа.
18. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сгибнев А.В., Галушин С.А. Рекламно-техническое описание программы «BASA_TV» 50200000006 Томский политехнический университет (ТПУ). – 3с.; IBM PC; MS/DOS; Программа.
19. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сгибнев А.В., Галушин С.А. Рекламно-техническое описание программы «PROGNOZ» 50200000007 Томский политехнический университет (ТПУ). – 3с.; IBM PC; MS/DOS; Программа.
20. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сгибнев А.В., Галушин С.А. Рекламно-техническое описание программы «KATAL» 50200000008 Томский политехнический университет (ТПУ). – 3с.; IBM PC; MS/DOS; Программа.
21. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Дьяконова Л.В., Галушин С.А. Рекламно-техническое описание программы «КОКС» 50200100170 Томский политехнический университет (ТПУ). – 3с.; IBM PC; WINDOWS; Программа.

22. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Дьяконова Л.В., Галушин С.А. Рекламно-техническое описание программы «OXICLOR» 50200100172 Томский политехнический университет (ТПУ). – 4с.; IBM PC; WINDOWS; Программа.
23. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Дьяконова Л.В., Галушин С.А. Рекламно-техническое описание программы «REGENERATION» 50200100171 Томский политехнический университет (ТПУ). – 4с.; IBM PC; WINDOWS; Программа.
24. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Дьяконова Л.В., Галушин С.А. Рекламно-техническое описание программы «SERA» 50200100173 Томский политехнический университет (ТПУ). – 4с.; IBM PC; WINDOWS; Программа.

