

На правах рукописи

Костенко Алексей Васильевич



**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОНСТРУКЦИИ И ПОВЫШЕНИЕ
ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ РЕАКТОРНОГО БЛОКА ПРОЦЕССА
КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

(05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск- 2006

Работа выполнена в Томском политехническом университете и ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»

Научный руководитель:

Заслуженный деятель науки РФ,
доктор технических наук, профессор

Кравцов А.В.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Бесков В.С.
Российский
химико-
технологический
университет,
г. Москва

доктор технических наук, профессор

Сваровский А.Я.
Томский
политехнический
университет

Ведущая организация:

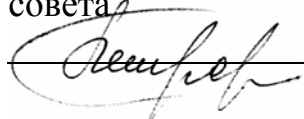
ОАО «АУРАТ»
(Хим. завод им. Войкова)
г. Москва

Защита диссертации состоится « 25 апреля 2006 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43 , корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан « 18 » февраля 2006 г.

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



Петровская Т.С.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Каталитический риформинг бензинов является сейчас одним из важнейших процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, занимающий в нашей стране ведущее место в производстве высокооктанового компонента автомобильного бензина, ароматических углеводородов и водородсодержащего газа. При этом, являясь основным источником высокооктановых продуктов, он способствует отказу от этилированного бензина. Процесс каталитического риформинга играет также важную роль в удовлетворении потребности НПЗ в водороде и обеспечении новых требований к техническим характеристикам товарных бензинов.

Повышение эффективности эксплуатации этого процесса влечет за собой снижение себестоимости продукции, выпускаемой на промышленных установках. В зависимости от условий технологического процесса – температуры, давления, характера регенерации, а также специфики технологии - непрерывной, полунепрерывной, периодической и т.д. Рт-контакты риформинга имеют различный срок службы. Практика показывает, что оптимальная эксплуатация катализатора позволяет использовать его с более высокой эффективностью, удлиняя межрегенерационный пробег, увеличивая «жесткость» ведения процесса и т.п.

В связи с тем, что процесс каталитического риформинга остается экономически наиболее выгодным для получения высокооктановых моторных топлив, постоянно ведется поиск более эффективных вариантов его технологического оформления и способов интенсификации уже действующих производственных установок.

Решение этих актуальных задач осуществляется за счет разработки и внедрения новых катализаторов и совершенствования реакторных устройств, а также реконструкции существующих технологических схем. При этом остается проблема дезактивации катализаторов, которая не может быть решена только подбором катализаторов, а, в основном, за счет увеличения стабильности их работы при эксплуатации.

Очевидно, что максимальная эффективность промышленного процесса риформинга может быть достигнута при одновременном (синхронном) использовании загрузки катализатора нового поколения совместно с совершенствованием конструкции реактора и всей технологической схемы. Решение этой многофакторной научно-прикладной задачи может быть выполнено только с применением метода математического моделирования. Реализация этого наукоемкого метода определила объективность постановки и актуальность выполнения настоящей работы.

Цель работы заключается в совершенствовании конструкции и повышении эффективности работы реакторного блока процесса каталитического риформинга углеводородного сырья с применением нестационарной кинетической модели. Для достижения этой цели были поставлены и реализованы следующие основные задачи:

- разработать методику и программу для компьютерной оценки степени влияния гидродинамической составляющей на эффективность работы реакторного блока в зависимости от направления движения газо-сырьевого потока;

- выполнить оценку влияния направления движения газо-сырьевого потока во всех отделениях реакторного блока на коксообразование;

- внедрить и адаптировать к промышленным условиям модуль контроля работы бифункционального платино-рениевого катализатора с расчетом основных технологических показателей риформинга бензинов;

- разработать методику и провести системные расчеты прогноза процесса накопления кокса и длительности межрегенерационного цикла на основе внедренной системы контроля катализатора.

Научная новизна

С использованием системного подхода впервые разработаны научно-прикладные основы модернизации и повышения эффективности реакторных устройств процесса риформинга, позволяющие учесть влияние конструктивных особенностей контактных устройств и динамику процессов в этих аппаратах.

При этом:

- С использованием технологической моделирующей системы осуществлено научно-методическое обоснование и выполнен последовательный количественный расчет оптимального направления движения газо-сырьевого потока в промышленных реакторах радиального типа с оценкой эффективности вклада по каждой ступени реакторного блока;

- Научно обоснована методика и выполнена количественная оценка технологического потенциала промышленных Pt-катализаторов риформинга нового поколения с расчетом их оптимальной активности;

- Разработаны научно-методические основы промышленной системы контроля качества работы Pt-катализаторов в процессе риформинга углеводородного сырья на стадиях разработки контакта и его эксплуатации с оптимальной активностью и минимальным коксообразованием.

Практическая ценность

На основе научно-прикладных разработок выполнена количественная оценка эффективности смены направления сырьевого потока и переобвязки реакторов риформинга на примере установки ЛЧ-35-11/1000 ПО «КИНЕФ». Установлено, что переобвязка и изменение радиального направления потока в первом по ходу реакторе каталитического риформинга позволяют увеличить длительность пробега катализатора на 17-20 %, что дает возможность повысить выход катализата на 1-1,5 %.

Показано, что при движении газо-сырьевого потока от центра к периферии во втором и в третьем реакторе коксообразование снижается на 2-3 % за счет более равномерного распределения линейных скоростей и

температур. Выполнено тестирование отечественных и импортных катализаторов процесса риформинга с оценкой их технологических свойств. При этом показано, что интервал изменения оптимальной активности зависит от типа катализатора. В качестве обобщенного критерия предложено использовать мультипликативный параметр – октано – тонну на 1 тонну переработанного сырья и дано сопоставление величин оптимальной активности катализаторов нового поколения серий RG, ПР.

Разработана и программно реализована методика автоматизированной обработки данных при формировании общезаводской системы контроля процесса каталитического риформинга.

На защиту выносятся:

1. Методические основы и результаты расчетов с применением нестационарной кинетической модели реакторного блока промышленного процесса риформинга для модернизации и повышения эффективности эксплуатации контактных устройств с изменением структуры газо-сырьевого и газо-продуктового потоков (на примере процесса риформинга углеводородного сырья на установках ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез»).

2. Научно-прикладные основы повышения уровня эксплуатации платиносодержащих катализаторов нового поколения риформинга бензинов с расчетом условий их разработки и промышленной эксплуатации.

3. Результаты внедрения модуля контроля работы бифункционального платино-рениевого катализатора с расчетом значений текущей и оптимальной активности, а также прогнозных показателей накопления кокса и длительности межрегенерационного периода.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на Международном форуме «Топливо-энергетический комплекс России: Региональные аспекты», С-Петербург, 2002–2006 гг.; XVI-ой Всероссийской конференции по химическим реакторам (с международным участием) "ХИМРЕАКТОР-16", Казань, 2003 г.; III Всероссийской конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий», Томск, 2004 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 работ и получено 7 Патентов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 121 странице машинописного текста, содержит 26 рисунков, 31 таблицу, библиография включает 74 наименования.

Содержание работы

Во введении обоснована необходимость совершенствования технологии и повышения эффективности процесса каталитического риформинга бензинов путем изменения направления движения газо-сырьевого потока и эксплуатации Pt-контакта при оптимальной активности.

В первой главе содержится анализ публикаций, касающихся вопросов совершенствования технологии промышленных установок процесса каталитического риформинга бензинов. Подробно рассмотрены различные варианты совершенствования этих процессов. Сформулированы основные цели и задачи работы, обоснованы теоретическая и практическая значимость работы. Показано, что повышение эффективности работы реакторного блока может быть реализовано в двух направлениях (рис.1.)



Рисунок 1 – Основные направления повышения эффективности работы реакторного блока каталитического риформинга углеводородного сырья

Вторая глава посвящена применению нестационарной кинетической модели для совершенствования реакторных устройств промышленного процесса каталитического риформинга бензинов. Промышленные реакторы с неподвижным слоем катализатора широко используются в нефтеперерабатывающей промышленности. Эффективность использования неподвижного зернистого слоя зависит от степени доступа газо-сырьевого потока к каждой частице катализатора в реакторах с радиальным направлением движения. Это обеспечивает необходимую селективность процесса, равномерные гидродинамические условия, а также, что особенно важно для процесса каталитического риформинга, равномерную дезактивацию Pt-контакта.

Математическое моделирование в настоящее время используется как научный метод исследования промышленных каталитических процессов как на молекулярном уровне, так и в масштабе промышленного реактора.

Высокая эффективность практического внедрения технологических компьютерных моделирующих систем на промышленных установках нефтепереработки, вызывает несомненный интерес зарубежных фирм. Однако разработанные этими фирмами моделирующие системы (ПИМС, Профиматикс, PRO-2, HYSIS и др.), основанные на применении

оптимизаторов без учета нестационарной кинетики процессов, оказались неэффективными при решении задач прогноза каталитической переработки углеводородного сырья. Учитывая большой объем расчетов и глубину поставленной задачи, в нашей работе использована методология метода математического моделирования, сущность которой заключается в решении системы уравнений материального и теплового балансов:

$$\begin{aligned} G \frac{\partial C_i}{\partial Z} + G \frac{\partial C_i}{\partial V} &= \sum_{j=1}^m w_j \\ G \frac{\partial T}{\partial Z} + G \frac{\partial T}{\partial V} &= -\frac{1}{Cp^{cm}} \sum_{j=1}^m Q_j \end{aligned} \quad (1)$$

начальные и граничные условия:

$$Z = 0 : C_i = C_i^{ex}, \quad T = T_{ex};$$

$$V = 0 : C_i = C_i^{ex}, \quad T = T_{ex} \quad ,$$

где G – расход сырья;

C_i – концентрация i -го компонента;

Z – объем переработанного сырья;

V – объем катализатора в реакторах; m – число реакций;

w_j – скорость протекания j -ой реакции;

T – температура в реакторе;

Cp^{cm} – удельная теплоемкость газовой смеси;

Q_j – тепловой эффект j -ой реакции.

Таким образом, для решения научно-прикладных задач технологии риформинга углеводородного сырья в работе использован метод исследования, основанный на физико-химических закономерностях нестационарного взаимодействия реакционной среды и катализатора. При этом показано, что гидродинамические неравномерности течения реагентов в промышленных реакторах с неподвижным зернистым слоем приводят к тому, что различные слои газо-сырьевого потока имеют различное время пребывания в реакционной зоне. Обоснована принципиальная необходимость учета в этом случае изменения скорости потока при движении его в реакторе по радиусу. Изменение этой скорости приводит к изменению интенсивности тепло- и массообмена между сырьевым потоком и зерном катализатора и, в конечном итоге, к нестабильности скорости реакций и активности катализатора. Это отрицательно сказывается на показателях работы реакторного блока, особенно для многокомпонентных смесей в аппаратах с изменяющейся активностью катализатора. Степень влияния этих факторов усиливается для процессов, которые протекают с увеличением числа молей. Вследствие этого в действующих промышленных реакторах конверсия сырья при учете изменения скорости газосырьевого потока по радиусу от периферии к центру оказывается ниже. В особенности это относится к реакторам первой ступени, где поэтому наблюдается меньшее ускорение

теплопоглощения за счет реакции дегидрирования нафтеновых углеводородов (рис. 2, кр. 1).

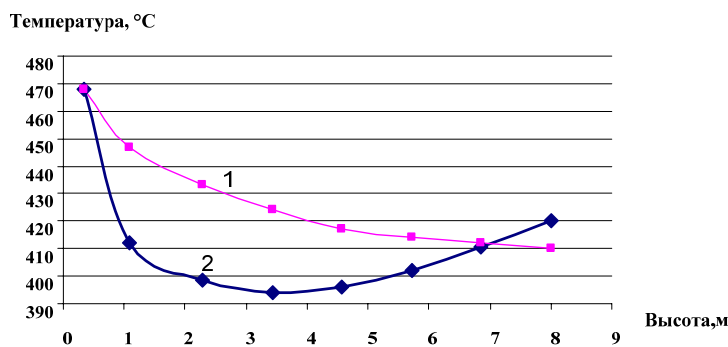


Рисунок 2 - Распределение температуры по высоте реактора: 1 – направление потока от периферии к центру; 2 – направление потока от центра к периферии

В работе с использованием нестационарной кинетической модели проведен анализ процесса в реакторе радиального типа с целью выбора направления потока - от центра к периферии или в противоположном направлении. В многозонной математической модели зоны образуются сечением коаксиальными цилиндрами для учета изменения объемной и линейной скорости газо-сырьевого потока при движении по радиусу реактора с радиальным вводом сырья (рис.3).

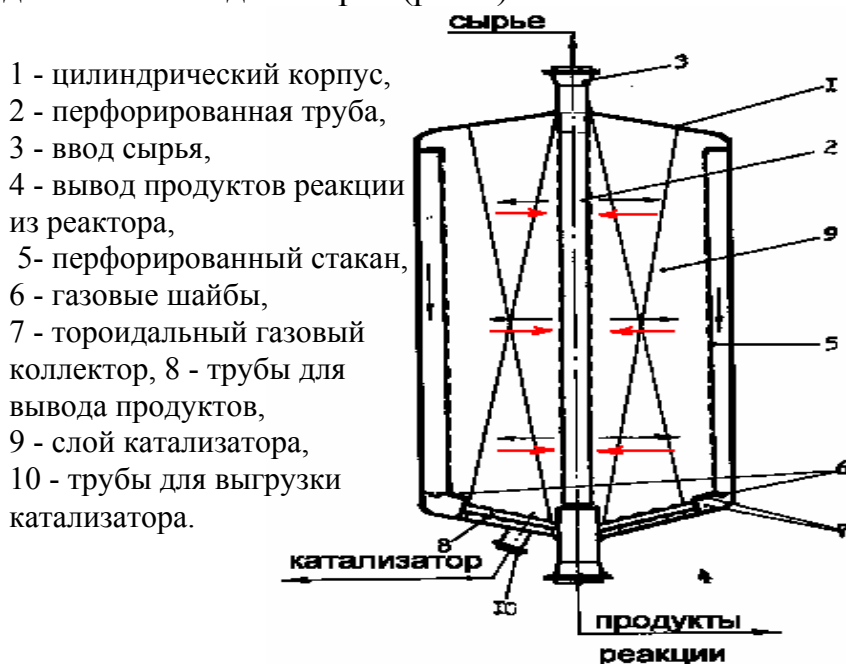


Рисунок 3 – Реактор для проведения каталитического процесса риформинга углеводородного сырья: 1 - цилиндрический корпус, 2 - перфорированная труба, 3 - ввод сырья, 4 - вывод продуктов реакции из реактора, 5- перфорированный стакан, 6 - газовые шайбы, 7 - тороидальный газовый коллектор, 8 - трубы для вывода продуктов, 9 - слой катализатора, 10 - трубы для выгрузки катализатора.

Как видно из рисунка 2, неравномерность поля температур, а, следовательно, конверсии углеводородов при движении от центра к периферии будет существенно выше, так как уменьшение объемной скорости подачи сырья по ходу реакции, а значит, увеличение времени контакта, будет

сопровождаться быстрым падением температуры вследствие преобладания в первом реакторе эндотермической реакции дегидрирования нафтенов на поверхности катализатора по схеме:

1)



2)



Схема 1

При радиальном движении газо-сырьевого потока от центра к периферии (рис. 2, кр. 2) наблюдается рост ускорения суммарного перепада температуры ΔT и, следовательно, повышение скорости конверсии углеводородов по сравнению с традиционно принятым направлением движения газо-сырьевого потока (рис. 2, кр.1)

Выполненные при этом расчеты показали, что изменение направления движения рабочего потока увеличивает селективность процесса по целевым продуктам на 2-4% за счет снижения гидродинамических неравномерностей реакционной среды в первом реакторе.

Одновременно большое различие энергий активации, а значит, и температурных коэффициентов целевых (1, схема 1) и побочных (2, схема 1) реакций риформинга приводит к уменьшению коксонакопления и более равномерному распределению коксогенных структур на поверхности работающего катализатора.

Но суммарно, эффективность работы реакторного блока каталитического риформинга бензинов во многом зависит и от показателей эксплуатации второго и третьего реакторов. Как известно, во втором и третьем реакторах протекают преимущественно реакции дегидроциклизации и изомеризации парафиновых углеводородов с меньшим теплопоглощением, чем реакции дегидрирования циклогексанов (схема 2).

3)



4)

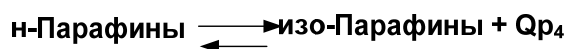


Схема 2

Конечной целью этих исследований являлось обоснование необходимости и направления реконструкции реакторного блока процесса риформинга углеводородного сырья в целом.

В диссертационной работе рассмотрены варианты совершенствования реакторных устройств 2 и 3 ступени и показано, что неравномерное распределение скорости движения газо-сырьевого потока по зонам действующих реакторов обуславливает неравномерное коксонакопление в разных его зонах. Обосновано, что изменение направления движения газо-

сырьевой смеси в реакторах второй и третьей ступеней установок каталитического риформинга, где вопрос коксонакопления стоит наиболее остро, позволяет снизить неоднородность движения потока, изменить профиль температур (рис.4), приблизить их эксплуатацию к оптимальному режиму.

В качестве основного критерия эффективности нами использовался показатель оптимальной активности катализатора « a_{opt} » при заданной удельной производительности катализатора « a » с учетом объема и качества переработанного сырья, а также симбатная ей величина удельной производительности по целевым продуктам (октано-тонны в час на 1 тонну сырья). Согласно формализованной схеме механизма риформинга углеводородов (схема 3) реакция образования промежуточных коксогенных структур (аморфного кокса) обратима.



и-П – изопарафины; н-П – нормальные парафины; НППУ – непередельные промежуточные продукты уплотнения (аморфный кокс); Кокс – кокс графитообразной структуры

Схема 3

Величина показателя оптимальной активности катализатора a_{opt} по существу является универсальным критерием, характеризующим потенциал Pt-контакта по всем реакциям риформинга (схема 3) с учетом равновесия процесса коксонакопления.

При $a < a_{opt}$ из углеводородов образуется аморфный кокс в виде углеродных нитей, который обратимо гидрируется до углеводородов. При $a = a_{opt}$ идет образование двумерных полярных частиц, который при дальнейшем возрастании активности постепенно полимеризуются. Такая структура образования кокса обусловлена термодинамическим равновесием реакций полимеризации и гидрирования. При повышении температуры или снижении нагрузки по сырью происходит прочная адсорбция (хемосорбция) промежуточных продуктов уплотнения на активных центрах ($a > a_{opt}$), где может происходить их дальнейшая полимеризация в трехмерные структуры. В более жестких условиях высокомолекулярные углеводородные образования приобретают более стойкую графитообразную структуру, обедненную по водороду. С повышением давления или снижением температуры устанавливается квазистационарное равновесие – неупорядоченные углеродсодержащие соединения и водородные комплексы. Условия деполимеризации определяются углеводородным составом сырья, концентрацией водорода в водородсодержащем газе, технологическим режимом работы установки и активностью катализатора. Для количественной оценки a_{opt} необходимо учитывать химический состав (отношение Pt/Re) и термическую стабильность носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

$$a_{opt} = \frac{k_R * C_{H_2}}{k_c * C_{нафтенов}} \quad (2)$$

где k_R , k_c - константы скоростей реакций коксования и саморегенерации; C – концентрация.

Скорость снижения оптимальной активности в процессе эксплуатации:

$$\frac{da_{opt}}{dz} = -\beta, \quad (3)$$

где z - объем переработанного сырья, β зависит от типа катализатора и режима его эксплуатации.

Pt-Re катализаторы имеют скорость дезактивации значительно ниже, чем моноплатиновые. Значения $\frac{da_{opt}}{dz} = -\beta$ зависят также от состава перерабатываемого сырья. Выполненные исследования показали, что для установки ЛЧ-35-11/1000 в период с 15.10.03 по 02.03.05 (4 цикл работы) величина β изменялась от -3,092 до 0,69. Такие колебания объясняются изменением состава перерабатываемого сырья. Уровень стационарной активности для Pt-катализаторов составляет 0,7–0,75, а для Pt-Re сбалансированных 0,8–0,85. Другая картина наблюдается для несбалансированных Pt-Re или сбалансированных недоосерненных катализаторов, в которых Re, несбалансированный серой и Pt, выпадает, как свободный металл и проявляет высокую активность в реакции гидрогенолиза, что приводит к снижению его активности в целевых реакциях. В этом случае имеет место низкий уровень стационарной активности, который компенсируется более высоким выходом изопарафинов и низкой скоростью дезактивации при условии поддержания оптимальной активности при изменении нагрузки по сырью и температуры. Для выравнивания тепловых нагрузок и температурных перепадов в реакционной зоне объем катализатора должен увеличиваться по ходу газо-сырьевой смеси. Кроме того, исходя из термодинамики, нарастание объема катализатора по направлению движения газо-сырьевой смеси создает оптимальные условия для протекания реакции дегидроциклизации парафинов. При этом на третьей ступени риформинга протекают в основном реакции гидрокрекинга парафинов, что приводит к повышенному коксообразованию.

Но в итоге выполненные исследования показали, что изменение направления движения газо-сырьевой смеси во втором и третьем реакторе в целом позволяет снизить выход кокса на 1,5% (рис.4), увеличить расход сырья на 20% с сохранением прежнего срока службы, а также повысить выход продукта при заданном октановом числе. Увеличение производительности приводит к увеличению экономической прибыли установки. В случае изменения направления движения сырьевого потока реакторов 2 и 3 ступеней увеличивается производительность, выход жидких углеводородов и водорода с сохранением длительности межрегенерационного цикла (табл.1, 2).

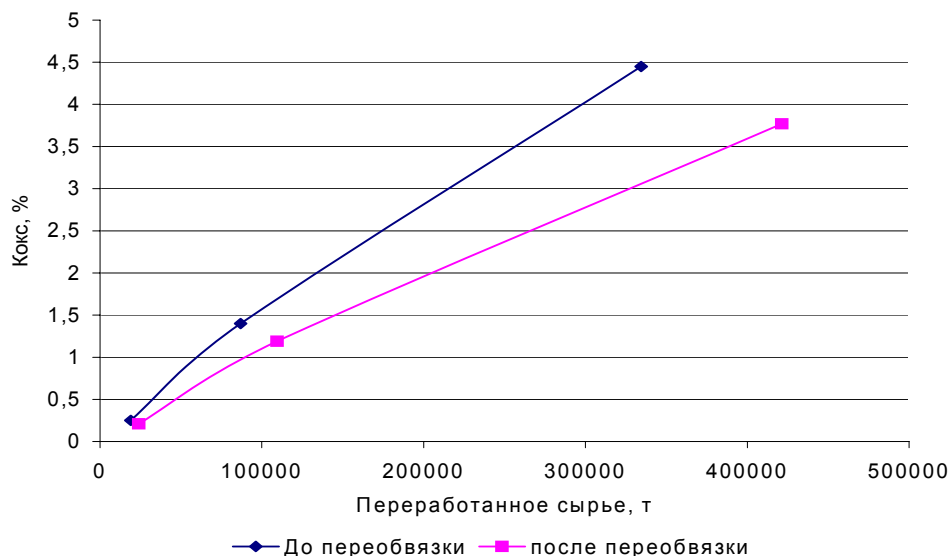


Рисунок 4- Зависимость содержания кокса на катализаторе от количества переработанного сырья до и после изменение направления движения сырьевого потока

Таблица 1 – Влияние изменения направления движения сырьевого потока смеси в реакторах 2 и 3 ступеней на эффективность работы установки ЛЧ-35-11/1000 (расчет по модели) при отношении Парафины/(Циклопарафины+Аром. угл.)=1,55 в сырье

Показатели	До изменения	После изменения
Переработанное сырьё, т	73409	92679
Температура входа, °С	494	
Расход сырья, м ³ /ч	160	202
н-Пар/и-Пар в сырье	0,98	
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	1175	
Степень изомеризации, % масс.	40	41
Октановое число, о.ч.и.	97,3	
Выход риформата, % масс.	85,95	87,28
Степень ароматизации, % масс.	32,15	33,98
Активность, отн.ед.	0,94	

Таблица 2 – Влияние изменения направления движения сырьевого потока в реакторах 2 и 3 ступеней на количество переработанного сырья и качество риформата (расчет по модели) при отношении Парафины/(Циклопарафины+аром. угл.)=1,19 в сырье

Показатели	До изменения	После изменения
Переработанное сырьё, т	203854	261495
Температура входа, °С	489	
Расход сырья, м ³ /ч	145	186
н-Пар/и-Пар в сырье	1,12	
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	1269	
Степень изомеризации, % масс.	57	
Октановое число, о.ч.и.	96,8	
Выход риформата, % масс.	84,16	84,50
Степень ароматизации, % масс.	24,31	23,93
Активность, отн.ед.	0,89	

Из приведенных данных видно, что наибольший эффект по изменению селективности целевых реакций достигается для более парафинистого сырья. Так, например, при отношении парафиновых углеводородов к сумме циклопарафиновых и ароматическим, равном 1,55 и н-парафинов к изопарафинам, равном 0,98 (табл.1) при изменении направления произошло увеличение степени ароматизации вследствие увеличения роли реакции дегидроциклизации при равной степени изомеризации.

Проведенные на модели расчеты для любого типа сырья с учетом максимального использования катализатора во втором и третьем реакторе при движении сырьевого потока от центра к периферии показали, что октановое число продукта при этом увеличивается на 1-2 пункта. Одновременно увеличение объемных скоростей потока при движении по конусу от центра к периферии позволяет, в соответствии с взаимозаменяемым действием времени контакта и температуры на кинетику процесса, стабилизировать реакцию коксообразования.

Таким образом, равномерность процесса коксоотложения при движении потока от центра к периферии приводит к уменьшенной по объему дезактивации Pt-контакта и, как следствие, к более высокому выходу целевого продукта (2–4%,мас.). Это также приводит к увеличению межрегенерационного цикла в 1.2–1.3 раза за счет снижения коксообразования (рис. 5).

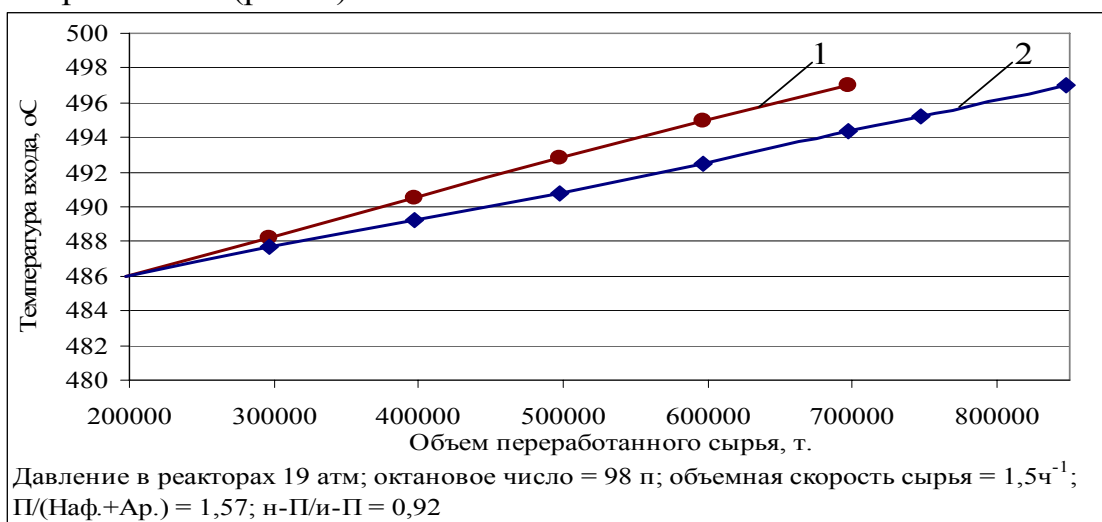


Рисунок 5 – Прогноз работы установки при движении сырьевого потока: 1 – от периферии к центру; 2 –от центра к периферии

В третьей главе рассмотрены вопросы тестирования и выбора катализатора применительно к установкам КИНЕФ, а также вопросы повышения уровня эксплуатации катализаторов нового поколения с расчетом оптимальной активности.

Используемые в нефтепереработке катализаторы, изготовленные на основе драгоценных металлов, имеют, как правило, высокую цену, и их стоимость в большинстве случаев сопоставима со стоимостью технологического оборудования установок, на которых они применяются.

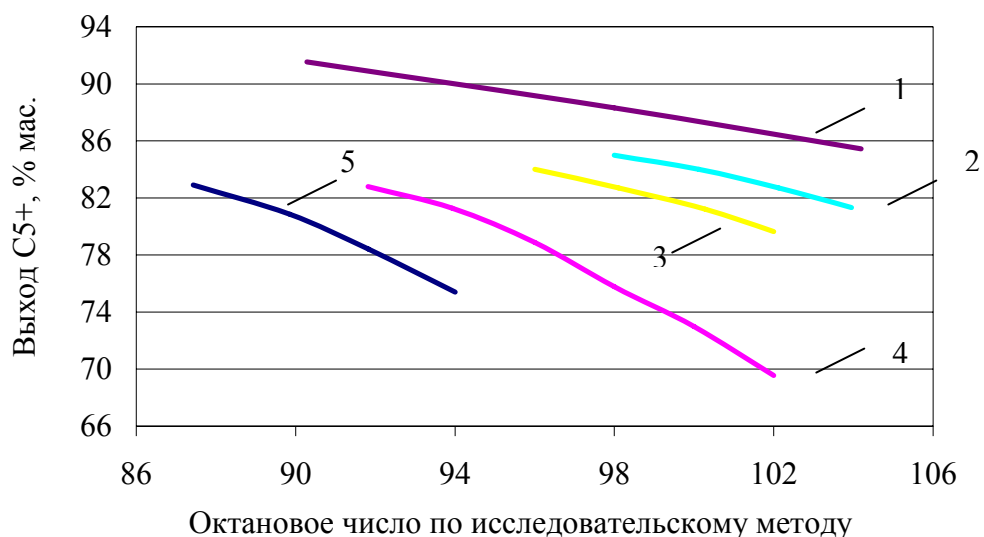


Рисунок 6- Повышение эффективности установок риформинга: 1 – теоретический выход; 2 – установка с непрерывной регенерацией; 3 – катализаторы нового поколения; 4 – установка с Pt-Re катализатором 70-80-х гг.; 5 – установки с платиновым катализатором 50-х гг.

Промышленные катализаторы процесса риформинга в процессе эксплуатации подвергаются дезактивирующим воздействиям, которые объективно обусловлены протеканием на его поверхности реакций коксообразования, адсорбцией каталитических ядов и высокими температурами при окислительной регенерации и восстановлении дисперсности металла. Количественная оценка вклада каждого из перечисленных факторов, уточнение механизма основных и побочных реакций, прогнозирование кинетических закономерностей и их влияния на активность и селективность Pt- контактов стала возможной с применением математических моделей на физико-химической основе. При этом особую ценность представляют исследования промышленных Pt- контактов в процессе эксплуатации с использованием определенного набора тестов, критериев для объективной оценки как самих катализаторов, так и уровня их эксплуатации. В качестве критерия для тестирования Pt-контактов в работе использовалось значение октано-тонн в час на 1 тонну сырья как величина, характеризующая интегральную производительность катализатора, в качестве параметра дезактивации – объем переработанного сырья с начала цикла. Процедура тестирования включает моделирование работы катализатора на различном сырье с учетом текущего потенциала его активности. Так, выполнено сопоставление расчетных показателей работы двух марок платинового катализатора для установки ЛЧ-35-11/1000 (табл.3, 4).

Таблица 3 – Результаты расчетов установки ЛЧ-35-11/1000 с частичной заменой катализатора в последней ступени реакторного блока

Показатели	До замены катализатора	После замены катализатора
Переработанное сырьё, т	73409	
Температура входа, °С	494	
Расход сырья, м ³ /ч	160	
Пар/(Нафт+Аром)	1,55	
н-Пар/и-Пар в сырье	0,98	
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	1175	
Октановое число, о.ч.и.	96,8	97,9
Выход риформата, % масс.	86,31	86,46
Степень ароматизации, % масс.	31,16	33,19
Активность, отн.ед.	0,91	
Октано-тонны	83,54	84,64

Таблица 4 - Результаты расчетов установки ЛЧ-35-11/1000 с использованием нового катализатора при полной перезагрузке реакторов

Показатели	До замены катализатора	После замены катализатора
Переработанное сырьё, т	73409	
Число крекинга, отн.ед.	2,3	
Температура входа, °С	494	
Расход сырья, м ³ /ч	160	
Пар/(Нафт+Аром)	1,55	
н-Пар/и-Пар в сырье	0,98	
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	1175	
Степень изомеризации, % масс.	40	44
Октановое число, о.ч.и.	96,8	97,0
Выход риформата, % масс.	86,91	87,87
Степень ароматизации, % масс.	32,15	31,11
Активность, отн.ед.	0,91	
Октано-тонны	83,54	85,23

На основании этих данных сделан вывод о том, что полная замена катализатора гораздо эффективнее комплексной загрузки из двух типов катализатора, так как из-за разного химического состава Pt-контактов при дискретной загрузке проявляется несоответствие по хлору. Эти расчеты приведены для различного типа сырья. Результаты показали, что выход риформата при полной замене катализатора можно повысить с 86,91 до 87,87% для заданного значения октанового числа (97 пунктов по о.ч.и.), при этом кратность циркуляции ВСГ составляет 1175 м³/м³ (табл. 3,4).

С использованием расчетов на основе нестационарной кинетической модели выполнена обработка данных по тестированию различных марок промышленных катализаторов и рассчитаны основные кинетические параметры Pt- контактов отечественного и импортного производства.

Катализаторы нового поколения синтезированы с добавлением металла, который не активен в целевых реакциях, но приводит к увеличению стабильности. Для катализаторов марок 1, 2, 3, на которых существенно

уменьшен вклад реакций гидрокрекинга, а следовательно, и их скорости, характерно снижение крекирующей активности и увеличение скорости дегидроциклизации парафинов.

В таблице 5 приведены характеристики типичных образцов катализаторов отечественных и импортных фирм. В качестве типового катализатора отечественного производства приняты Pt-контакты серии ПР, обозначенные в дальнейшем марка-1, а в качестве типичных импортных контактов приняты наиболее известные катализаторы фирмы Axens серии RG (RG-682, RG-582, RG-482), дальше по тексту марки-2,3,4 соответственно.

С использованием полученных значений констант скоростей химических реакций и нестационарной кинетической модели рассчитаны основные показатели процесса для условий промышленной установки ЛЧ-35-11/1000 (табл. 5). Выход продукта на катализаторе марки 2 (при одной и той же начальной температуре 480°C) выше, чем для марки 3 и марки 4 на 1,6% и 3,7% соответственно. При этом катализатор марки 1 превосходит катализатор марки 2 как по выходу, так и по октановому числу риформата, вследствие более высокой селективности и пониженной скорости гидрокрекинга. Наблюдается также увеличение концентрации H₂ в водородсодержащем газе (ВСГ) и снижение концентрации кокса на катализаторе.

Таблица 5 - Основные технологические параметры эксплуатации катализаторов различных марок

Катализатор	Марка 1	Марка 2	Марка 3	Марка 4
Число крекинга, отн.ед.	3,1	3,4	3,8	4,4
Концентрация водорода в ВСГ, % об.	87,0	86,2	84,9	83,1
Степень изомеризации, % масс.	44	41	40	41
Степень ароматизации, % масс.	29,3	27,5	27,63	27,6
Ароматика, % масс.	64,6	61,6	61,73	61,0
Октановое число, о.ч.и.	96,4	94,7	94,8	94,6
Выход риформата, % масс.	88,9	87,7	86,1	84,0
Октано-тонны (интегральный показатель производительности)	85,7	83,1	81,6	79,5

Примечание: температура процесса 480°C; кратность циркуляции ВСГ 1200м³/м³; н-Пар/и-Пар в сырье = 0,98; Пар/(Нафт+Аром) = 1,55; Объемная скорость подачи = 1,4 ч⁻¹

Катализатор марки 1 обладает высокой активностью и селективностью. О стабильности катализатора можно судить по изменению констант скоростей целевых реакций, т.е. ароматизации и изомеризации. Степень ароматизации сырья на катализаторе марки 1 выше, чем на катализаторе марки 2 на 1,8 %.

Дополнительно исследования, проведенные на нестационарной кинетической модели, показали, что количество образуемого кокса на катализаторе марки 1 в процессе длительной эксплуатации ниже, чем для катализаторов марок 2 и 3 (рис. 7). При переработке 1 млн. т сырья количество кокса на новых поколениях катализаторов меньше в среднем на 1,0-1,4% мас. Очевидно, что количественная оценка такого важного

параметра стала возможной только с применением метода математического моделирования.

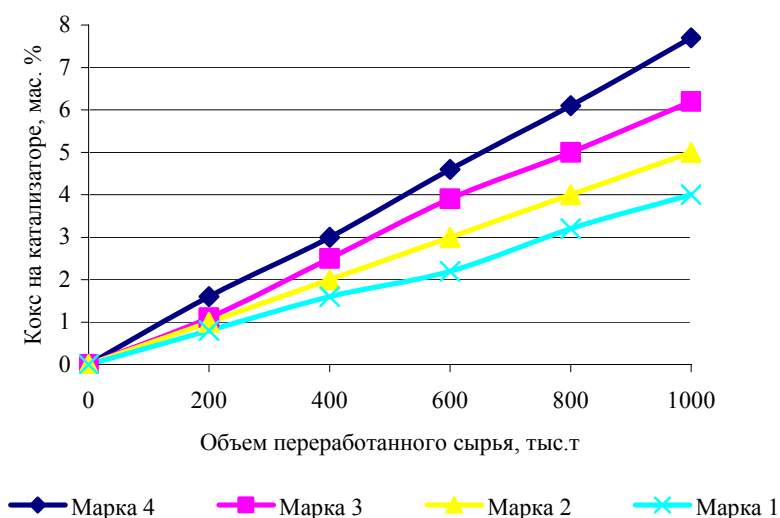


Рис.7. Интенсивность накопления кокса на различных марках катализаторов в процессе эксплуатации.

В четвертой главе приведено описание технологической компьютерной системы контроля и прогноза работы Pt-катализаторов, разработанной на базе выполненных исследований.

В результате применения системы контроля и прогноза работы катализатора на установке ЛЧ-35-11/1000 ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» достигнуто в 4 межрегенерационном цикле увеличение его длительности на 20-30% (рис.9) по сравнению с 1 циклом, где не выдерживалось согласование активности Pt-контакта текущей и оптимальной (рис.8).

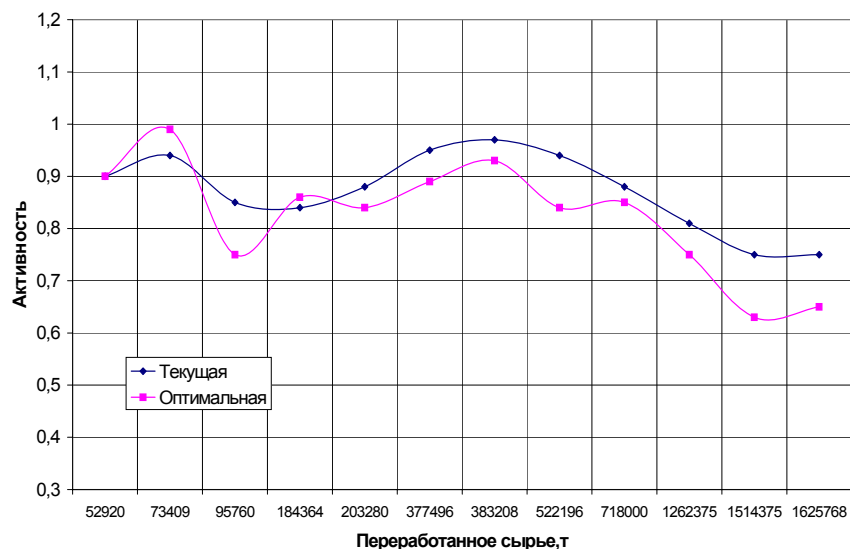


Рисунок 8 – Зависимость активности катализатора от объема переработанного сырья(1 цикл)

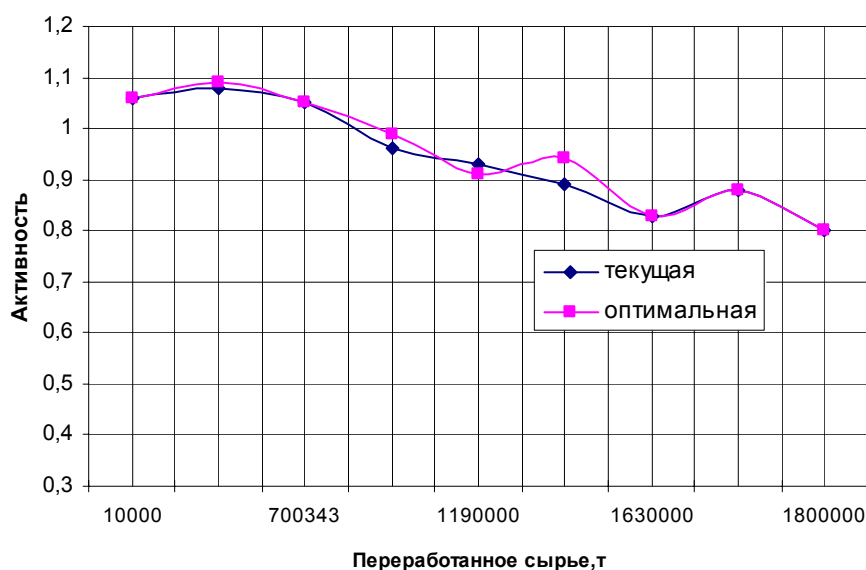


Рисунок 9 – Зависимость активности катализатора от объема переработанного сырья (4 цикл)

Так, длительность 1 сырьевого цикла установки ЛЧ-35-11/1000 составила 1500 тыс.т. при отклонении текущей активности от оптимальной в среднем на 30-35%. В то время как, длительность 4 сырьевого цикла составила 1800 тыс.т. при работе на оптимальной активности. При этом активность катализатора в этих циклах снижалась до 0.6 и 0.8 соответственно.

Естественно, что это гарантирует принципиальное повышение экономической эффективности этой установки, так как каждые дополнительные сутки ее работы обеспечивают предприятию значительную прибыль.

Выводы

1. С использованием метода математического моделирования разработана методика и проведена оценка принципиального повышения эффективности каталитического риформинга бензинов регулированием кинетической и гидродинамической составляющей его математического описания с учетом многокомпонентности сырья и нестационарности процесса.
2. Расчетами с использованием нестационарной кинетической модели установлено, что изменение радиального направления потока в первом по ходу реакторе каталитического риформинга позволят увеличить степень использования катализатора на 17-20 %, что дает возможность повысить выход жидких углеводородов на 1-1,5 %.
3. Установлено, что при движении газо-сырьевого потока от центра к периферии во втором и в третьем реакторе коксообразование снижается на 2-3 % за счет более равномерного распределения скоростей газо-сырьевого потока и температур при работе на оптимальной активности.

4. Показано, на примере промышленного процесса риформинга ПО «Киришинефтеоргсинтез», что применение нестационарной кинетической модели позволяет в динамике следить за изменением активности Pt-контакта, которое зависит от режимов эксплуатации и регенерации катализаторов нового поколения, а ее расчет обеспечивает проведение процесса при оптимальной активности. Это снижает коксообразование на 2-4 %.

5. В качестве критерия эффективности эксплуатации катализатора в промышленных условиях предложено использовать обобщенную характеристику – октанотонну на 1 тонну переработанного сырья. Разработана методика расчета оптимальной активности катализатора с учетом равновесия реакций коксообразования и гидрирования промежуточных продуктов коксования и показано, что интервал ее изменения зависит от типа катализатора и дано сопоставление величин оптимальной активности катализаторов нового поколения серий RG и ПР. Для исследованных катализаторов показано, что, в зависимости от специфики НПЗ и компонентного состава углеводородного сырья, селективность Pt-контакта может отличаться на 3-5 %. Расчет с использованием разработанной и внедренной системы контроля работы катализатора позволил поддерживать в процессе промышленного риформинга оптимальную активность Pt-контакта и обеспечивать за счет этого длительность пробега выше на 20-30 %.

6. Обоснована структура системы и на этой основе разработан программный комплекс контроля процесса в реакторах риформинга, основанные на непрерывном сборе информации о режиме процесса на установке, лабораторном анализе потоков, обработке, систематизации и обобщении данных с последующей выработкой прогнозной информации о процессе. Разработаны методические основы нового этапа процесса формирования заводской системы технологического контроля каталитического риформинга бензинов с автоматическим вводом режимных параметров, состава сырья и катализата.

7. Усовершенствованная заводская система регулирования технологических параметров путем внедрения разработанного технологического моделирующего комплекса позволяет оперативно производить прогнозирование процесса риформинга бензинов.

Основные результаты опубликованы в работах:

1. А.В. Костенко, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Д.С. Полубоярцев Оценка технологических параметров Pt-катализаторов риформинга методом математического моделирования//Нефтепереработка и нефтехимия, 2005.- №12.-С. 52-55.

2. Э.Д. Иванчина, А.В. Костенко, Г.В. Костина, С.А. Галушин 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.
3. Е.В.Феркель, А.И.Соловых, А.В.Костенко, А.Н.Шакун. Отечественные катализаторы приблизились к импортным // Нефтепереработка и нефтехимия.- 2001.- С. 19-21.
4. А.В. Костенко, Е.В. Феркель. Освоение новых катализаторов – стратегическое направление развития отечественной нефтепереработки // Нефтепереработка и нефтехимия.- 2004.- С. 43-45.
5. А.Н. Шакун, С.А.Логинов, Г.Д.Залищевский, А.В. Костенко и др. Развитие промышленного производства катализаторов риформинга серии REF // Нефтепереработка и нефтехимия.- 2004.- №4.-С. 52-55.
6. А.В. Костенко, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, А.Л. Абрамин //Использование нестационарной кинетической модели для оценки и прогнозирования активности и стабильности платиновых катализаторов в промышленном процессе риформинга бензинов. // Известия Томского политехнического университета.-2004.- № 5.- Том 307.- С.103 – 106.
7. А.В. Костенко, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, А.Л. Абрамин //Математическое моделирование режимов эксплуатации и регенерации катализаторов для нефтегазохимической промышленности //Тезисы докладов III Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». –Томск: Изд.ТПУ, 2004.-С.279-280.
8. А.В.Костенко, А.В.Кравцов, Э.Д.Иванчина, Д.И.Мельник //Совершенствование конструкции реакторных устройств в процессах переработки нефти и газа //Тезисы докладов III Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий. - г. Томск: Изд. ТПУ, 2004-С.280-282.
9. В.Н. Бровко, П.Г.Баннов, О.М. Варшавский, Б.Г. Левченко, А.В.Костенко и др. «Способ выделения бензола из высокоароматизированного сырья», патент №2058282 от 10.05.94г.
10. В.Е. Сомов, П.Г. Баннов, О.М. Варшавский, Б.Г. Левченко, Л.А. Борисова, А.В. Костенко и др. Способ выделения экологически чистого высокооктанового компонента моторного топлива из низкооктановой бензолсодержащей фракции из катализаторов риформинга широких бензиновых фракций, патент №2092519 от 12.09.95г.
11. В.Е. Сомов, А.А. Гайле, Г.Д. Залищевский, О.М. Варшавский, А.А. Зуйков, Л.В. Семенов, А.В.Костенко Способ очистки бензола и толуола от примесей неароматических углеводородов, патент №2157799 от 22.03.99г.
12. В.Е. Сомов, А.А. Гайле, Г.Д. Залищевский, О.М. Варшавский, А.А. Зуйков, Л.В. Семенов, А.В. Костенко Способ выделения ароматических углеводородов C₈ из смесей с ненасыщенными углеводородами, патент №2154047 от 13.04.99г.
13. В.Е. Сомов, А.А. Гайле, Г.Д. Залищевский, Л.В. Семенов, О.М. Варшавский, А.В. Костенко и др. Способ экстракции ароматических углеводородов из катализата риформинга фракции 62-105 °С, патент №2177023 от 07.08.2000г.

14. Г.Д. Залищевский, А.А. Гайле, О.М. Варшавский, Л.В. Семенов, А.В. Костенко и др. Комбинированный способ выделения ароматических углеводородов C_6-C_9 и реформулированного компонента бензина из риформата бензиновой фракции, патент №2256691 от 22.03.04г.
15. Г.Д. Залищевский, А.В. де Веки, Ю.Л. Краев, А.В. Костенко и др. Способ каталитического риформинга, заявка в ФИПС на предполагаемые изобретения №2004130804 от 20.10.04 г.