

На правах рукописи



ДЮСОВА РИЗАГУЛЬ

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗИНОВ НА ПАВЛОДАРСКОМ НХЗ**

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2021 г.

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

Научный руководитель: Иванчина Эмилия Дмитриевна
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Дьячкова Светлана Георгиевна,
доктор химических наук федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск, заведующий кафедрой химической технологии им. Н.И. Ярополова.

Самойлов Наум Александрович,
доктор технических наук, ведущий научный сотрудник патентного бюро департамента технологии и науки ООО «Научно Исследовательский Проектный Институт нефти и газа «Петон».

Защита состоится «22» декабря 2021 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.23 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, Томск, пр.Ленина, 43, корпус 2, 131 ауд.

С текстом диссертации можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г.Томск, ул.Белинского, 55 и на сайте: dis.tpu.ru.

Автореферат разослан «__»_____2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета ДС.ТПУ 23



Белинская Н.С.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. 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. обеспечения в полном объеме качественными нефтепродуктами внутренних потребностей, соответствующих европейским стандартам Евро-4 (K4) и Евро-5 (K5), которые направлены в первую очередь на экологическую безопасность;

2. повышения 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 топливах. 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. Технология изомеризации легких бензиновых фракций является стратегическим процессом, позволяющим увеличить их ОЧ с высоким выходом (96-99 % масс.) целевого продукта и низкой себестоимостью в условиях ограничения содержания ароматических углеводородов, бензола и серы. Данная установка позволила производить автомобильные топлива класса K4, K5 (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.

Цель и задачи заключается 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 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 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.

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).

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.

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.

Апробация работы. 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.

Структура и объем работы

Диссертационная работы состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 121 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка, 18 таблиц, 4 приложения, библиография включает 157 наименований.

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. B. Platin), Китайской нефтехимической корпорации, КНР (R.-M. Jao, T.-B. Lin, J.-R. Chang), Венгерской академии наук, Венгрия (J. Hancsó, S. Magyar, Z. Szoboszlai, D. Kalló), Университете Саханд технологии, Иран (M. Ejtemaei, 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.

Теоретическая значимость работы

Результаты исследования расширяют представление о физико-химических закономерностях процессов каталитического риформинга и изомеризации легких бензиновых фракции. Определены физико-химические закономерности превращения углеводородов в процессах каталитического риформинга и изомеризации при переработке высокопарафинистых нефтей 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 технологии процесса изомеризации. Рассчитаны оптимальные технологические условия процесса изомеризации при изменяющемся составе сырья.

Методы и методология диссертационного 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.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, отражена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе отражено современное состояние технологии производства высокооктановых бензинов. Приведена физико-химическая характеристика казахстанской нефти. В качестве компонентов бензина проанализированы более детально современные технологии процессов каталитического риформинга, изомеризации. Рассмотрены достижения в разработке и использовании катализаторов при производстве высокооктановых топлив. Приведены различные методики, способы повышения эффективности работы установок по отдельности, так и в системе. Выявлены актуальные проблемы в приготовлении высокооктановых топлив.

Математическое моделирование является надежным способом повышения энергоэффективности моторных топлив. 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.

Во второй главе представлена характеристика объекта и методы, используемые в диссертационном исследовании. Приведены принципиальные технологические схемы и блок-схемы исследуемых процессов (рисунк 1-3).

Исследования процессов, которые могут протекать в реакторе, основаны на использовании констант равновесия химических реакций, которые определяются по справочным данным. Приводятся значения энергий Гиббса ΔG , констант равновесия реакций Kp , энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) реакций (таблица 1).

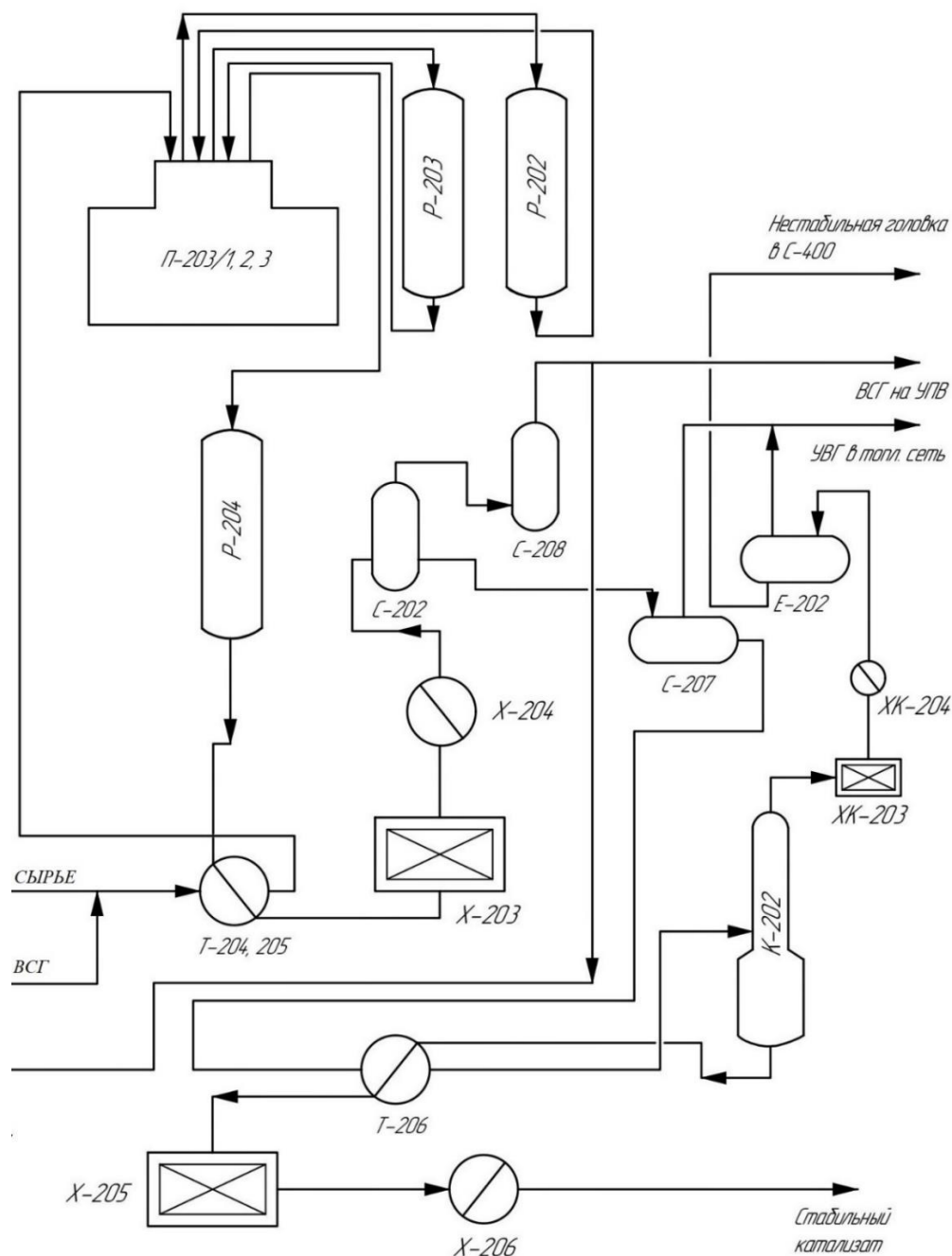


Рисунок 1. Технологическая схема установки каталитического риформинга

Результаты анализа показали, что при термобарических условиях проведения промышленного процесса практически все рассматриваемые реакции с термодинамической точки зрения осуществимы, но термодинамика рассматривает только условия равновесия системы и ничего не говорит о скорости достижения этого равновесия. Даже те реакции, которые характеризуются значительным отрицательным изменением энергии Гиббса, без катализатора могут протекать

очень медленно. Поэтому наряду с термодинамическим анализом возможных стадий при формализации обобщенного механизма протекания реакций для всех катализаторов и кинетика химических превращений определяющим образом зависит от свойств применяемых катализаторов.

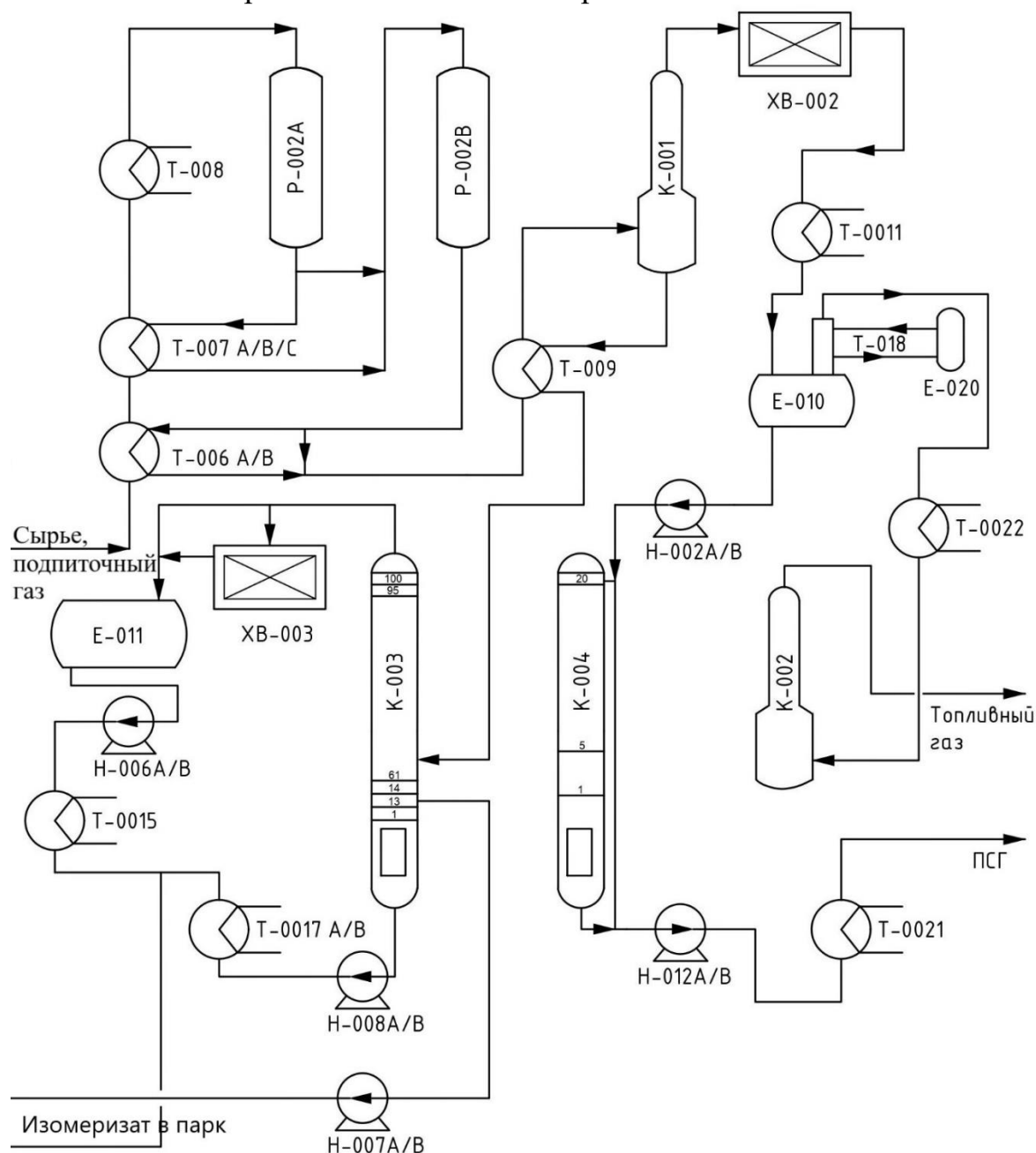


Рисунок 2. Технологическая схема процесса изомеризации легких бензиновых фракции

Поскольку в сырье процесса риформинга прямогонных бензинов содержатся углеводороды состава от C_4 до C_{12} , то рассмотрение на детальном уровне всех реакций риформинга практически неосуществимо. При построении кинетических моделей процесса превращения смесей сложного состава была использована группировка углеводородов по их принадлежностям к определенным гомологическим рядам. Но очевидно, что любое сокращение механизма

превращения углеводородов при моделировании должно производиться с учетом реакционной способности компонентов смеси.

Для сырья процесса риформинга бензинов, содержащего большое количество углеводородов различных гомологических групп, при построении математической модели наиболее работоспособным является принцип объединения в группы на основе близости их реакционной способности, выражаемой величиной детонационной стойкости. Так в группу изо-С₇ объединены диметилпентаны, триметилбутаны, метилгексаны, которые содержатся в сырье и продуктах в значительных количествах. Группа С₈ содержит диметилгексаны и метилгептаны и т. д. Однако концентрации каждого из перечисленных веществ при построении модели учитываются индивидуально.

Для количественного описания скоростей протекания реакций механизм необходимо формализовать – выбрать список основных компонентов и реакций (рисунок 4). Формализация механизма превращения углеводородов в процессе риформинга совместно с агрегированием составов материальных потоков по гомологическому ряду и реакционной способности компонентов позволяет значительно упростить модель, сократить количество рассматриваемых компонентов до 69, при этом сохраняя её физико-химическую сущность.

Агрегирование осуществляется на двух уровнях, по вкладу в процесс повышения октанового числа и по количеству атомов углерода в молекуле, что является неоспоримым преимуществом над многочисленными другими методиками (например, по технологическим свойствам, гомологическому ряду; структурно-химической методики и т.д.)



Рисунок 3. Блок-схема компаундирования бензинов

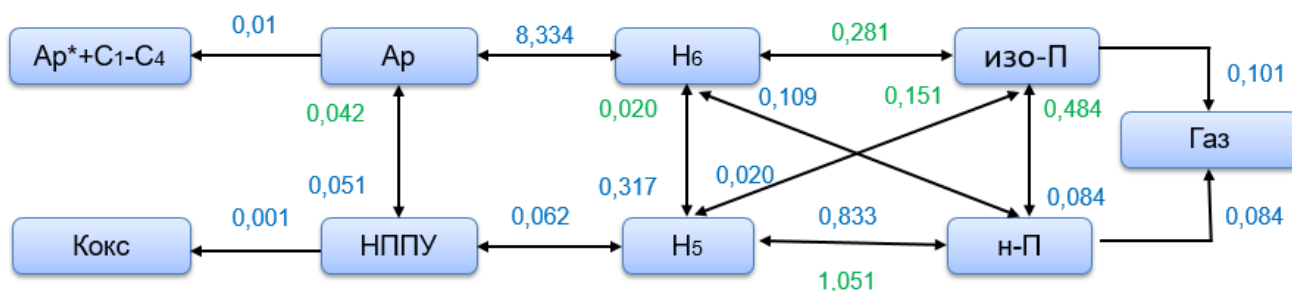


Рисунок 4. Формализованная схема механизма превращений процесса каталитического риформинга бензинов, где цифрами обозначены значения констант скоростей основных реакций (с^{-1}) (при $T = 753 \text{ К}$, $P = 1,6 \text{ МПа}$)

Принята схема превращений, в которой компоненты фракции $\text{C}_5\text{--C}_6$ представлены индивидуально, а компоненты фракции C_{7+} из-за малой концентрации в сырье, формализовано (рисунок 5).

В качестве критерия агрегирования целесообразно использовать показатель детонационной стойкости углеводородов бензиновой фракции – октановое число. Октановые числа моно и дизамещенных алканов отличаются более чем на 20 пунктов. По этой причине каждый компонент целевой фракции необходимо рассматривать индивидуально.

Определены кинетические и гидродинамические закономерности протекания процессов каталитического риформинга и изомеризации бензиновых фракции, выраженных значениями констант скоростей химических реакции.

Проведена оценка адекватности работы математической модели на промышленных данных. Относительная погрешность не превышает 3 % для расчета процесса каталитического риформинга (таблица 1) и 1 % для компьютерной модели процесса изомеризации (таблица 2).

Таблица 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

Третья глава включает в себя определение эффективности различных технологий процесса изомеризации методом математического моделирования. Математическое моделирование процесса изомеризации реализована в среде Delphi 7.0.

Таблица 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

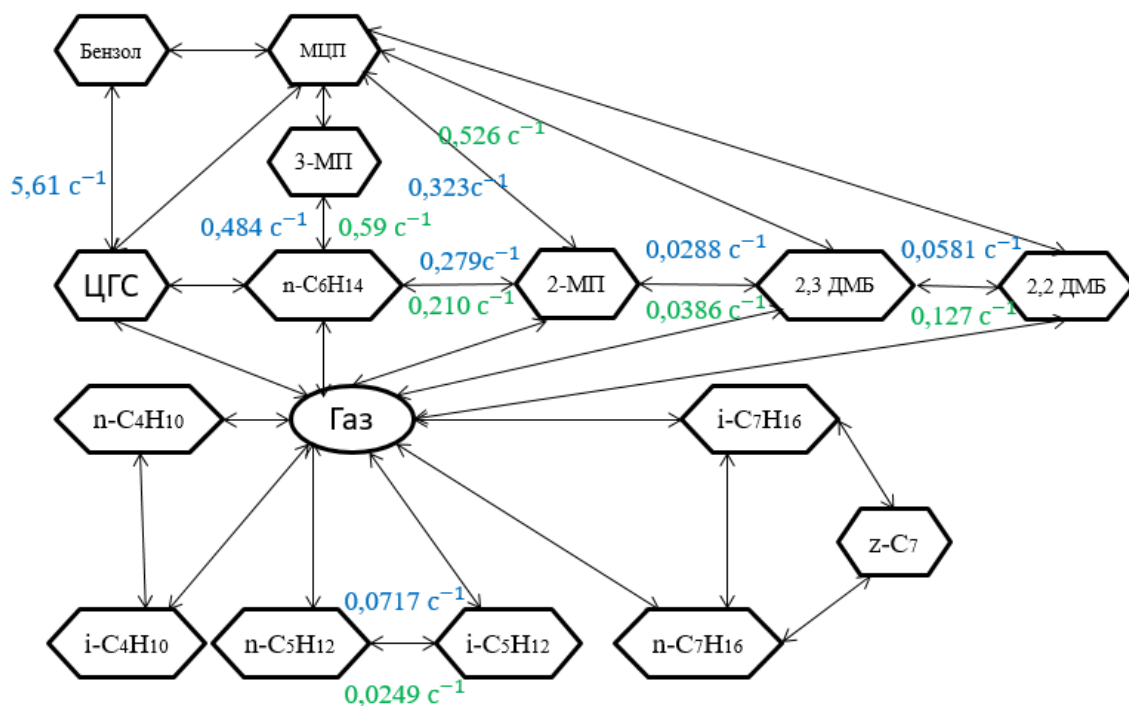
Для анализа эффективности различных технологий было взято 10 экспериментальных проб с различными составами сырья и технологическими параметрами протекания процесса.

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 фракции нефтяного сырья, требуется более эффективная установка. Технология с рециклом по углеводородам C₅-C₆ 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.



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

Рисунок 5. Формализованная схема механизма превращений процесса изомеризации пентан-гексановой фракции, где цифрами обозначены значения констант скоростей основных реакций изомеризации пентан-гексановой фракции

На процесс изомеризации благоприятно влияет низкая температура и низкое давление. Важно найти параметры равновесия всей системы, т.к. реакции изомеризации экзотермичны.

Оптимальное значение температуры для рассматриваемого сырья лежит в пределах 120-130 °С в первом реакторе. При повышении температуры увеличивается количество побочных реакции изомеризации (рисунок 6, 7).

При повышении давления в реакторе, уменьшается содержание изо-пентана, 2,2-ДМБ и 2,3-ДМБ в изомеризате. Постепенно увеличивается число побочных реакции процесса гидрирования, что в совокупности уменьшает ОЧИ продукта (рисунок 8-11).

В четвертой главе приведен анализ промышленной эксплуатации Pt-Re катализатора риформинга на промышленной установке методом прогностического моделирования.

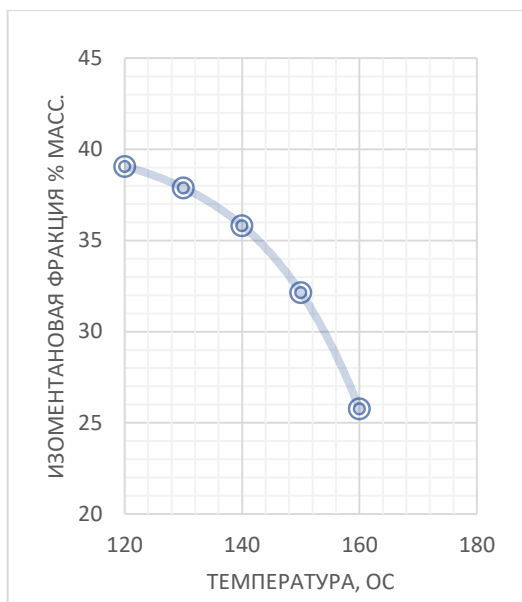


Рисунок 6. Выход изопентановой фракций, % масс.

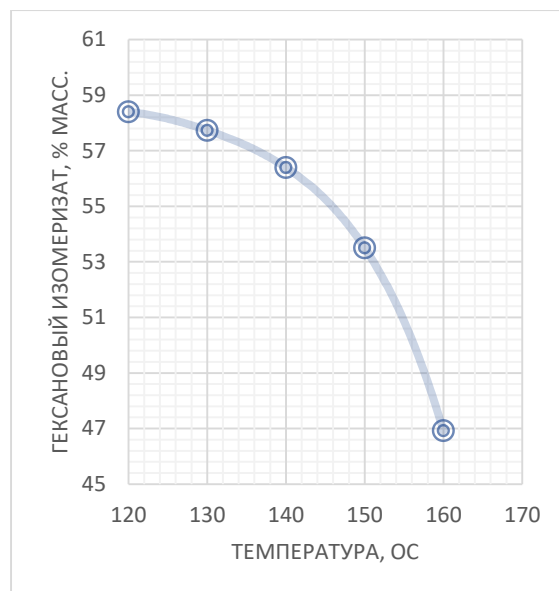


Рисунок 7. Выход гексанового изомеризата, % масс.

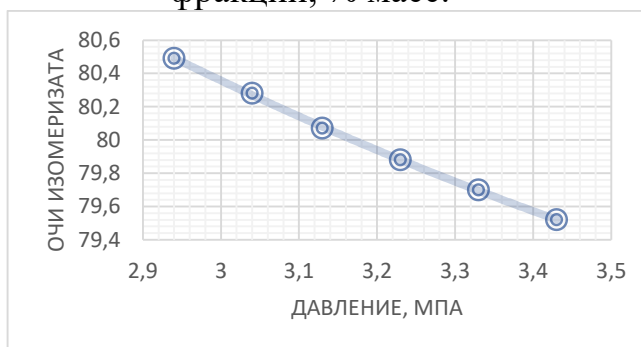


Рисунок 8. Зависимость ОЧИ изомеризата от давления, МПа



Рисунок 9. Содержание изо-пентана в изомеризате в зависимости от давления процесса изомеризации



Рисунок 10. Содержание 2,2-диметилбутана в продукте при различном давлении процесса

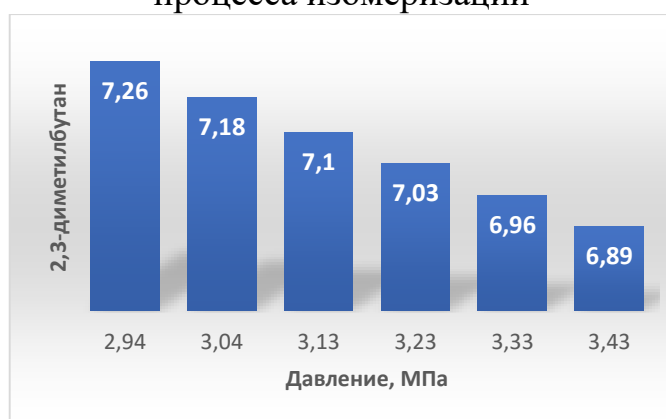


Рисунок 11. Содержание 2,3-ДМБ в продукте изомеризации в зависимости от давления

Выполнено 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 реакциях дегидроциклизации парафинов и изомеризации (таблицы 3, 4).

Таблица 3. 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		

Таблица 4. 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		

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.

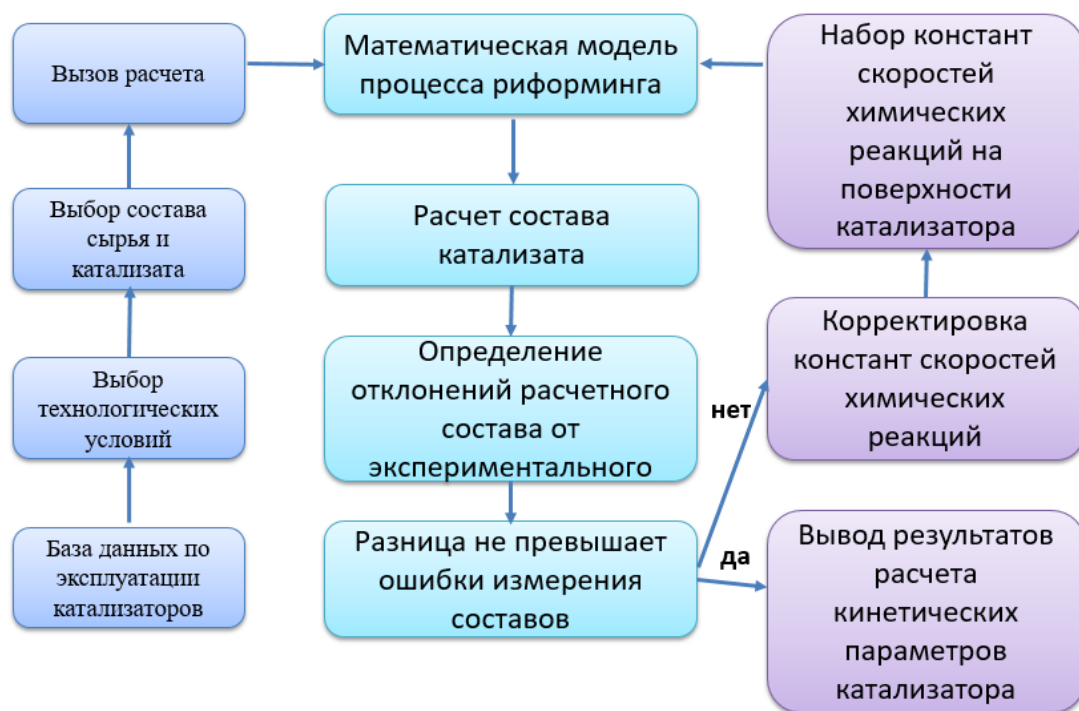


Рисунок 12. Блок-схема тестирования Pt-катализаторов риформинга с использованием математической модели процесса и последующей количественной оценкой их эффективности

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 позволяет определить требуемые значения оптимальных технологических параметров, что позволяет повышать эффективность производства бензинов.

В пятой главе изучено влияние состава и качества сырья на рецептуру и свойства получаемых моторных топлив. 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.

Произведен анализ влияния состава потоков, поступающих с установок каталитического риформинга и изомеризации на состав и рецептуры автомобильных бензинов на Павлодарском НХЗ.

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

Производился подбор рецептов для производства марки бензина АИ-92. Составы потоков риформата и изомеризата представлены в таблицах 5, 6.

Требуется соблюдать нормы технологического регламента приготовления бензинов.

Таблица 5. 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 6. 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

Так, в составе бензина АИ-92 содержится стабильный бензин каталитического крекинга, риформат, изомеризат.

Продукт каталитического риформинга обеспечивает высокое октановое число 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 товарного бензина по технологическим нормам должна быть в пределах 725-780 кг/м³.

Таблица 7. 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 изимеризат-риформат-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 небольшую 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 рассмотрено влияние изменения состава потока риформата на рецептуру товарного бензина.

Октановое число риформата зависит от содержания ароматических углеводородов в его составе, данную закономерность можно проследить, рассматривая II тип риформата (таблица 8).

Как видно из таблицы 9, 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 различными по составу изомеризатами приведены в таблице 9.

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.

Таблица 8. 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

Таблица 9. 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

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 и бензола.

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

Применяя математическую модель компаундирования можно количественно определить вышеописанные зависимости.

В заключении представлены разработанные технические решения, направленные на увеличение выхода компонентов товарных бензинов в процессах каталитического риформинга, изомеризации. Установлена зависимость состава сырья и рецептуры приготавливаемых бензинов.

Основные результаты и выводы

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 C_5-C_6). 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 риформата 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 ($8,334\text{ с}^{-1}$) 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 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 в первом реакторе. 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.

Основные статьи по теме диссертации:

1. 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.

2. **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.

3. **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. – Октябрьский выпуск №10 (106) – с.164-167.

4. **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. Sejtеноva, M.A. Elubaj // Petroleum and Coal. – 2018. - 60 (3). – pp. 422-428.

5. **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, G.Z. Sejtеноva // Petroleum and Coal. – 2018. - 60 (3). – pp. 416-421.

6. **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.

7. **Dyussova R.M.** Mathematical modeling of the process catalytic izomerization 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.

8. А.с. № 4227 РК Компьютерная программа расчета изомеризации по технологии «за проход». – опубл. 25.06.2019 г. – С.2.

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

10. А.с. № 4215 РК Компьютерная программа расчета процесса каталитического риформинга. – опубл. 25.06.2019 г. – С.2.

11. А.с. № 12667. Моделирующая компьютерная программа для прогнозирования процесса каталитического риформинга. – опубл. 19.10.2020 г. – С.2.