

ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Кокшаров Антон Георгиевич

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ РИФОРМИНГА  
БЕНЗИНОВ ПУТЕМ СНИЖЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ПРОЦЕССА  
КОКСООБРАЗОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ  
МОДЕЛИ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических  
веществ

Томск – 2023

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

**Научный руководитель:**

**Ивашкина Елена Николаевна**

доктор технических наук, доцент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, профессор отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов

**Официальные оппоненты:**

**Смоликов Михаил Дмитриевич**

доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им.Г.К.Борескова Сибирского отделения РАН, Центр новых химических технологий, г. Омск, ведущий научный сотрудник отдела каталитических процессов

**Восмериков Александр Владимирович**

доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, г. Томск, директор

Защита состоится 28 июня 2023 г. в 15-00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.23 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43а, корпус 2, 225 ауд.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте [dis.tpu.ru](http://dis.tpu.ru) при помощи QR-кода.

Автореферат разослан « » мая 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета ДС.ТПУ.23,  
кандидат технических наук

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Н.С. Белинская', located to the right of the text of the secretary.

Белинская Н.С.

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы

Деактивация катализаторов является главной проблемой энерго- и ресурсосбережения в промышленной химии. Полностью предотвратить дезактивацию катализаторов невозможно, также, как и протекание в процессах каталитической переработки нефтяного сырья побочных реакций, но необходимо проводить систематические исследования процесса дезактивации с применением методов математического моделирования. Быстрая и необратимая дезактивация катализаторов риформинга приводит к существенному росту затрат. При этом математические модели, разработанные на основе данных, полученных в лабораторных условиях, для интенсификации и прогнозирования нефтехимических процессов предложено использовать на промышленных установках с учётом специфики технологии данного процесса, конструкции реактора, разнообразия используемого сырья. Исследования, проведенные в данном направлении в рамках научной школы по математическому моделированию многокомпонентных каталитических процессов на физико-химической основе Томского политехнического университета, показали, что одним из главных условий оптимального использования бифункциональных катализаторов процесса риформинга является сбалансированность их металлической и кислотной активности (диссертация Фалеева С.А.). Также установлено, что процесс формирования активных Pt-центров катализаторов риформинга в аппаратах циркуляционного контура регенерации протекает через стадию превращения хлористого водорода в хлор ( $\text{HCl}/\text{Cl}_2$ ) в процессе оксихлорирования (диссертация Занина И.К.). В то же время было показано (диссертация Молотова К.В.), что реконструкция установок большой единичной мощности в масштабах промышленного производства и перевод их на работу с непрерывной регенерацией катализатора является неэффективным решением, из-за их удельного объема в прибыли предприятия. Вместе с тем, до сих пор не была решена актуальная научная задача, связанная с повышением эффективности технологии каталитического риформинга бензинов в циркуляционном контуре реактор-регенератор на основе установленных закономерностей взаимосвязи явлений, протекающих в аппаратах на стадии химического реагирования и регенерации.

Работа выполнялась в рамках государственного задания Министерства образования и науки по теме «Создание ресурсоэффективных технологий производства моторных топлив методом математического моделирования» (2014–2016 гг., № 1.1404.2014), а также хоздоговорных НИР с ООО «Киришнефтеоргсинтез», ООО «РН – Комсомольский НПЗ», АО «Газпромнефть – ОНПЗ», грантов Президента РФ (НШ-422.2014.8, НШ-7581.2016.8), гранта РФФИ (2011 г. ГР № 1-07-98001-р\_сибирь\_a) по теме «Методы прогнозирования ресурсоэффективности нефтехимических процессов в сложных технологических условиях».

**Объект исследования:** реакторы и контуры регенерации процесса каталитического риформинга бензинов, процессы химического превращения углеводородов бензиновой фракции в реакторах риформинга на бифункциональных катализаторах и удаления коксогенных структур в регенераторе, реализованные в различных технологических вариантах и протекающие в нестационарных условиях.

**Предмет исследования:** физико-химические закономерности процессов превращения углеводородов в реакторах риформинга бензинов, закономерности дезактивации Pt-Re и Pt-Sn катализаторов на установках со стационарным и движущимся слоем.

**Степень разработанности темы**

Исследования процессов каталитического риформинга бензиновых фракций ведутся научными коллективами ОАО «ВНИПНефть», г. Москва (В.М. Капустин, И.Е. Кузора и др.), ОАО «ВНИИ НП», г. Москва (В.А. Хавкин и др.), ИК СО РАН (А.С. Носков, Загоруйко А.Н. и др.), ЦНХТ ИК СО РАН (А.С. Белый, М.Д. Смоликов, Д.И. Кирьянов и др.).

Перспективными являются исследования с целью разработки более эффективных катализаторов, оптимизации режимов эксплуатации и регенерации, а также исследования влияния технологических условий и конструкций аппаратов на выход и состав продукта в промышленных и лабораторных условиях. Недостаточно изученными являются термодинамические и кинетические закономерности процессов превращения углеводородов в реакторе и регенераторе (горение кокса, оксихлорирование).

**Цель диссертационной работы** заключается в повышении эффективности технологии риформинга со стационарным и движущимся слоем катализатора за счет снижения коксообразования на поверхности гетерогенных катализаторов путем непрерывной подачи воды и хлороводорода в реакторы и оптимизации конструкции и режима работы вспомогательного оборудования процесса регенерации на основе установленных физико-химических закономерностей превращения кокса.

При достижении поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование процессов каталитического риформинга и регенерации Pt-Re и Pt-Sn катализаторов на установках со стационарным и движущимся слоем.
2. Определение факторов, влияющих на скорость дезактивации катализаторов в течение рабочего цикла.
3. Установление физико-химических закономерностей окисления кокса водой и формирования активных центров на поверхности катализатора в процессе хлорирования на основе результатов опытно-промышленных испытаний установки риформинга.
4. Разработка математического описания процессов горения кокса и оксихлорирования Pt-Sn и Pt-Re катализаторов риформинга. Анализ (с использованием моделей) режимов регенерации катализаторов риформинга с

выдачей практических рекомендаций по оптимизации технологического процесса.

5. Разработка технических решений по модернизации реакторного блока установки риформинга с движущимся слоем катализатора в части реконструкции технологического контура для осуществления окислительной регенерации и оксихлорирования.

#### **Научная новизна**

1. Установлено, что образующийся кокс, дезактивирующий Pt-Re и Pt-Sn катализаторы риформинга бензинов, имеет аморфную природу и участвует в реакциях окисления и гидрирования при добавлении  $H_2O$  и  $H_2$  в реакционную зону. Регулирование скоростей реакций окисления и гидрирования позволяет замедлить дезактивацию катализаторов, увеличить длительность сырьевого цикла, снизить кратность циркуляции катализатора в условиях сбалансированности кислотной и металлической активности. Концентрация хлорорганических соединений и расход воды, обеспечивающие сохранение сбалансированной кислотной и металлической активности катализатора по мере накопления кокса, изменяются в интервале 1,0-1,8 ppm и 0,30-0,55 л/ч соответственно.

2. Установлено, что размер зоны оксихлорирования в регенераторе, обеспечивающий полное восстановление дисперсности активной поверхности катализатора, напрямую зависит от количества накопленного кокса. При полном восстановлении активной поверхности в процессе оксихлорирования, селективность регенерированного катализатора позволяет достичь выхода высокооктанового риформата 89,0-90,0 % масс. При неполном восстановлении активной поверхности катализатора выход целевого продукта не превышает 88,0 % масс.

3. Установлено, что скорость подачи воздуха в реакционную зону при выжиге определяется концентрацией и углеродным числом кокса (отношение углерод/водород). При концентрации кокса на катализаторе 2,22 и 4,13% масс. и отношении углерод/водород 1,47 и 1,55 соответственно, расход кислорода поступающего в зону выжига изменяется с 58,2 кг/ч до 108,4 кг/ч.

**Теоретическая значимость работы** заключается в установлении оптимальных условий протекания процессов восстановления активности дезактивированных алюмоплатиновых катализаторов риформинга, определении оптимальных технологических условий проведения процесса по подаче воды и хлорорганических соединений в реакционную зону с применением метода математического моделирования и оптимизации аппаратного оформления контура регенерации.

#### **Практическая значимость работы**

Реализована методика сохранения оптимального водно-хлорного баланса в процессе каталитического риформинга с учетом реакции окисления аморфного кокса. Внедрение методики на производстве обеспечило возможность обработки экспериментальных данных с действующих установок каталитического риформинга и выдачи практически значимых

рекомендаций по оптимизации параметров технологического режима процесса (температура, расход воды, концентрация хлорорганического соединения на катализаторе) для обеспечения оптимального водно-хлорного баланса.

Решена технологическая задача по уменьшению массы кокса, отлагающегося на катализаторе риформинга в процессе его эксплуатации, на 7% масс. Разработанные математические модели используются в учебном процессе студентами и аспирантами Национального исследовательского Томского политехнического университета и Павлодарского государственного университета имени С. Торайгырова (г. Павлодар, Казахстан). На основе данных моделей разработан тренажер для операторов технологических установок риформинга ООО «КИНЕФ» и АО «Газпромнефть – ОНПЗ» (свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2016610114, № 2015662756).

Впервые показана возможность минимизации энергетических затрат за счет выбора режима компрессорного оборудования в зависимости от объема и углеводородного состава переработанного сырья.

#### **Методология и методы диссертационного исследования**

Построение прогностических моделей выполнено на основе методологии научной школы проф. Кравцова А.В. и проф. Иванчиной Э.Д. по математическому моделированию многокомпонентных каталитических процессов на физико-химической основе. В работе использованы экспериментальные методы определения детального углеводородного состава бензиновых фракций сырья и продуктов риформинга: метод газовой хроматографии (с использованием хроматографа Хроматэк Кристалл-5000.1). Численные методы исследования сложных сопряженных химико-технологических процессов выполнены с использованием метода конечных разностей для решения систем дифференциальных уравнений в частных производных, метода многокритериальной Парето-оптимизации. Исследования выполнены с использованием стратегии системного анализа для изучения сложного многостадийного химико-технологического процесса каталитического риформинга, включающего стадии каталитического превращения углеводородов, окислительной регенерации и оксихлорирования катализатора с определением связей между ними.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Положение об аморфной природе образующегося кокса, дезактивирующего Pt-Re и Pt-Sn катализаторы риформинга, и его участия в реакциях окисления и гидрирования при добавлении  $H_2O$  и  $H_2$  в реакционную среду.

2. Положение о взаимосвязи расхода газов регенерации в реакционную зону при выжиге кокса с его концентрацией и углеродным числом (отношение углерод/водород), представленное в виде математической зависимости.

3. Положение о взаимосвязи длительности рабочего цикла в реакторах с движущимся слоем катализатора и периода восстановления активной поверхности в зоне оксихлорирования.

**Личный вклад** состоит в определении термодинамических параметров реакций окисления кокса водой, а также реакций, протекающих в процессе регенерации Pt-катализаторов риформинга, с применением математических моделей процессов каталитического риформинга бензинов в реакторах со стационарным и движущимся слоем катализатора. Выданы практически значимые рекомендации по оптимизации параметров технологического режима каталитического риформинга, а также отдельных стадий химического превращения и регенерации, сформулированы основные положения и выводы диссертационной работы.

Результаты исследований являются оригинальными и получены лично автором или при его непосредственном участии.

#### **Апробация работы**

Результаты исследований, проведенных в рамках диссертационной работы, представлены и обсуждены на научно-технических конференциях всероссийского и международного уровней: на Всероссийском конкурсе «Новая идея» на лучшую научно-техническую разработку среди молодежи предприятий и организаций топливно-энергетического комплекса, г. Москва, ФГАОУ ДПО "ИПК ТЭК", 6-9 декабря 2016 г.; На 5-й Международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства», г. Омск, ОмГТУ, 25-30 апреля 2015; на XXII Международной конференции по химическим реакторам «ХИМПРЕАКТОР-22» 19-23 сентября 2016 года, на XXIV Международной конференции по химическим реакторам «ХИМПРЕАКТОР-24» 12-17 сентября 2021 года.

#### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 6 статей в журналах из списка ВАК, 2 статьи в изданиях, индексируемых базами Scopus, Web of Science, получены свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

#### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы. Диссертация изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок, 30 таблиц, библиография включает 111 наименований.

#### **Содержание работы**

**Во введении** аргументирована актуальность выбранной темы, выражены цель и задачи исследования, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

**В первой главе** проанализировано текущее состояние российской нефтеперерабатывающей промышленности, выделены существующие актуальные нерешенные задачи в области развития и совершенствования технологии каталитического риформинга бензинов. Рассмотрены основные

пути модернизации данного процесса за счет оптимизации состава сырья, поступающего для переработки. Выполнен обзор вариантов промышленной реализации каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора. Рассмотрены результаты научно-технических достижений в области производства катализаторов риформинга. Обоснована актуальность использования метода математического моделирования и разработки на его основе компьютерных моделей действующих процессов риформинга. Аналитический обзор завершен выводом о необходимости создания новой методики расчета оптимальной подачи воды в реакторный блок, с учетом обратимости стадии образования кокса, что обеспечивает снижение интенсивности процесса коксообразования. В итоге это приводит к более эффективному использованию ресурса катализатора за счет продления межрегенерационного периода, а также общего срока его службы.

**Во второй главе** дана характеристика объектов исследования, исходных материалов, описана методология и методы исследования.

Проведен мониторинг работы катализаторов каталитического риформинга за отдельно взятый период времени для оценки эксплуатационных характеристик и особенностей их использования.

Состав исходного сырья оказывает влияние на качество конечного продукта и играет существенную роль в процессе каталитического риформинга. В таблицах 1 и 2 представлен углеводородный состав сырья (фракции 85-180°C и 105-127°C) и углеводородный состав получаемого катализата.

Таблица 1 – Углеводородный состав сырья и катализата при переработке фракции 85-180°C

номер пробы	1		2		3	
	<i>Сырье</i>	<i>Катализат</i>	<i>Сырье</i>	<i>Катализат</i>	<i>Сырье</i>	<i>Катализат</i>
<i>Парафины</i>	23,39	9,86	23,54	9,47	22,68	9,37
<i>Изопарафины</i>	33,38	25,57	33,09	25,97	32,56	25,90
<i>Ароматика</i>	13,97	61,86	14,05	62,26	12,37	62,55
<i>Нафтенy</i>	28,39	2,33	28,41	1,88	31,60	1,86
<i>Олефины</i>	0,13	0,35	0,19	0,15	0,26	0,20
<i>Неидентиф. углев-ды</i>	0,74	0,03	0,72	0,29	0,53	0,12

Содержание изопарафиновых и нафтеновых углеводородов в сырье 85-180°C составило 32,5-33,4% и 28-31% масс. соответственно. Содержание ароматических углеводородов в катализате изменялось в пределах 62-63% масс.



Таблица 2 – Углеводородный состав сырья и катализата при переработке фракции 105-127°С

номер пробы	4		5		6		7	
	Сырье	Катализат	Сырье	Катализат	Сырье	Катализат	Сырье	Катализат
Парафины	26,41	8,23	23,21	8,34	27,77	8,68	26,89	8,22
Изопарафины	32,57	23,66	36,28	23,42	32,44	23,55	33,16	22,71
Ароматика	5,27	66,44	3,24	66,56	4,89	66,09	4,93	67,35
Нафтенy	35,53	1,49	37,18	1,46	34,88	1,38	34,95	1,28
Олефины	0,14	0,12	0,06	0,20	0	0,18	0,03	0,36
Неид. углеводь	0,08	0,06	0,03	0,02	0,02	0,12	0,04	0,08

Показано, что при использовании в качестве сырья фракции 105-127°С, в которой содержание парафиновых и нафтеновых углеводородов гораздо выше, чем во фракции 85-180°С (26-27% масс. и 35% масс. вместо 22-23% масс. и 28-30% масс. соответственно), в катализате преобладают ароматические углеводороды (66–67% масс.).

Характер изменения температуры процесса при переработке различных типов сырья в зависимости от объема переработанного сырья показан на рисунках 1 и 2.

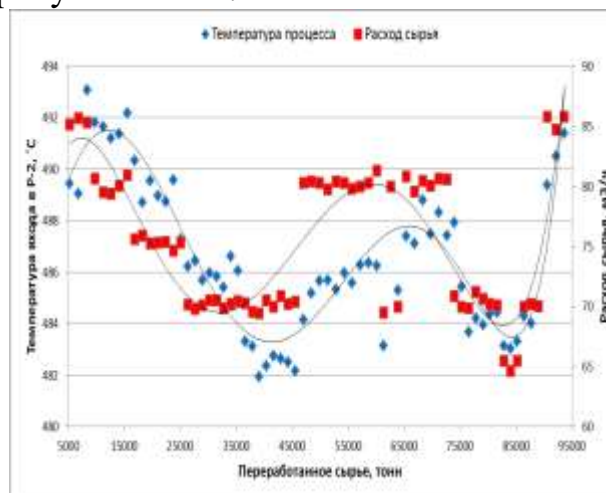


Рисунок 1 - Характер изменения температуры процесса в зависимости от объема переработанного сырья и загрузки установки при переработке фр.85-180°С

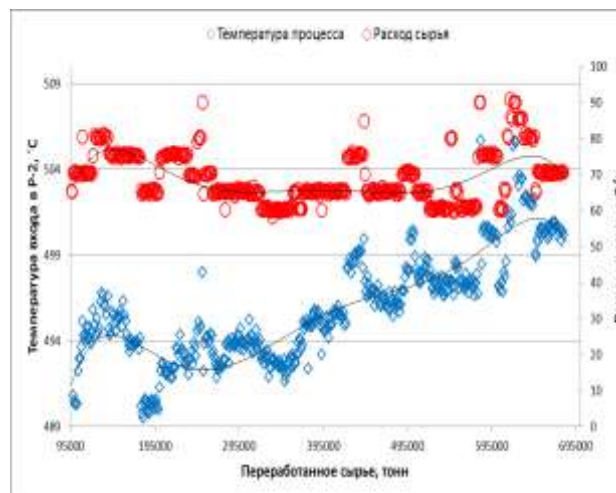


Рисунок 2 - Характер изменения температуры процесса в зависимости от объема переработанного сырья и загрузки установки при переработке фр.105-127°С

При переработке узкой фракции температура процесса выше, и изменяется в интервале 490-506°С в зависимости от объема переработанного сырья. Повышением температуры компенсируется снижение активности катализатора за счет увеличения коксообразования на его активной поверхности в процессе эксплуатации.

В работе применялся метод математического моделирования, а также физико-химические методы исследования нефтяных фракций и методы квантовой химии для расчета термодинамических характеристик кокса при взаимодействии с водой.

**В третьей главе** рассмотрены существующие и предложены новые методы увеличения ресурсоэффективности процесса каталитического риформинга за счет увеличения межрегенерационного цикла работы катализатора. Представлены результаты расчетов по определению оптимального количества воды и хлорорганического соединения, подаваемых в реакторный блок для обеспечения оптимальной активности катализатора во время его работы. Представлено решение технологической задачи по уменьшению количества кокса, отлагающегося на катализаторе риформинга в процессе его эксплуатации.

В процессе риформинга вода в реакторный блок подается лишь для обеспечения оптимального мольного соотношения вода/хлор, тем самым обеспечивая сбалансированность металлической и кислотной функции катализатора. В работе было сделано предположение о том, что вода является активным компонентом в реакции превращения коксогенных структур и снижает количество кокса, отлагающегося на поверхности катализатора риформинга.

При исследовании механизма образования кокса было выявлено, что углеводороды адсорбируются на поверхности используемого катализатора, создавая поверхностные соединения с высокой долей водорода – аморфный кокс (обратимый). Было сделано допущение, что обратимый кокс имеет брутто-формулу  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}$ , а также структуру, показанную на рисунке 3.

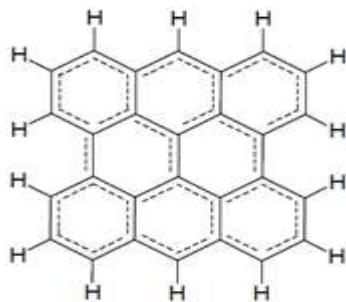


Рисунок 3 – Фрагмент структурной формулы кокса

Проведен расчет термодинамических параметров (таблица 3) реакции конверсии кокса с водой, с использованием квантово-химических методов моделирования.



Таблица 3 – Термодинамические характеристики реакции

$\Delta G_r$ , кДж/моль	$\Delta H_r$ , кДж/моль	$\Delta S_r$ , кДж/(мольК)
-50,84	145	0,26

Полученное значение энергии Гиббса ( $\Delta G_r = -50,84$  кДж/моль)

свидетельствует о возможности протекания рассматриваемой реакции при заданных технологических условиях процесса каталитического риформинга.

Основываясь на сделанном предположении, определена зависимость степени конверсии обратимой реакции коксовых отложений с водой и предложена методика, которая позволяет рассчитать оптимальное количество воды, подаваемой в реактор, в зависимости от температуры процесса.

Зависимость равновесной степени конверсии от константы равновесия протекающей реакции показана следующим уравнением:

$$K_P = \frac{P_{CO}^{28} \cdot P_{H_2}^{35}}{P_{H_2O}^{28}} = \frac{P_{общ}^{35} \cdot X_{CO}^{28} \cdot X_{H_2}^{35}}{X_{H_2O}^{28}} = \frac{P_{общ}^{35} \cdot n_{CO}^{28} \cdot n_{H_2}^{35}}{n_{H_2O}^{28}} \cdot \frac{1}{n_{общ}^{35}} \quad (2)$$

Здесь  $X$  – мольная доля компонента в смеси.

Представлены результаты расчетов константы равновесия реакции и степени конверсии аморфного кокса с водой в рабочем интервале температур от 480°C до 504°C, характерных для процесса каталитического риформинга.

Для расчетов использовались данные установки каталитического риформинга Л-35-11/600 ООО «КИНЕФ» (г. Кириши, Ленинградская область) (таблица 4): оптимальная подача воды в начале межрегенерационного цикла составила 0,3 л/ч, оптимальная концентрация хлора 1 ppm. Данный расход воды, и концентрация хлора обеспечивают оптимальное мольное соотношение вода/хлор на катализаторе ( $M_{в/х}=20$ )

Таблица 4 – Конверсия аморфных коксогенных структур в зависимости от температуры процесса при непрерывном изменении расхода подаваемой воды

Температура, К	Степень конверсии X, %	Вода, л/ч	Оптимальная концентрация Cl, ppm	CO, ppm
480	5,10	0,30	1,00	0,2419
482	5,28	0,32	1,07	0,2689
484	5,46	0,34	1,13	0,2976
486	5,65	0,36	1,20	0,328
488	5,85	0,39	1,27	0,3603
490	6,05	0,41	1,33	0,3943
492	6,25	0,43	1,40	0,4303
494	6,46	0,45	1,47	0,4683
496	6,68	0,47	1,53	0,5085
498	6,9	0,49	1,60	0,5509
500	7,13	0,51	1,67	0,5955
502	7,35	0,53	1,73	0,6301
504	7,68	0,55	1,80	0,6647

При изменении температуры процесса от 480°C до 504°C степень конверсии аморфных коксогенных структур водой изменяется в интервале

5,10-7,68%. Термодинамическое равновесие ограничивает конверсию при определенном давлении и температуре.

Для каждой температуры характерно оптимальное количество воды, которое должно подаваться в реактор для поддержания максимальной конверсии реакции окисления кокса водой. В данном случае подача воды изменялась в пределах от 0,30 до 0,55 л/ч. Увеличение или уменьшение подачи воды от оптимального количества в обоих случаях приводит к снижению выхода целевого продукта.

С использованием математической модели процесса каталитического риформинга рассчитано содержание кокса на катализаторе и динамика его накопления в зависимости от температуры и объема переработанного сырья (рисунок 4).

Согласно проведенным расчетам, дифференцированная подача воды в данных условиях позволила бы уменьшить содержание кокса на 600 кг, по сравнению с текущими значениями массы кокса на катализаторе (рисунок 5).

Положительное влияние на количество металлических и кислотных центров бифункционального катализатора риформинга оказывает поддержание оптимального соотношения  $H_2O/HCl$ , которое зависит от влажности системы и площади удельной поверхности катализатора. Это говорит о том, что наряду с переменной подачей воды в реакторный блок, необходимо изменять и количество подаваемого хлорорганического соединения для обеспечения оптимальной концентрации хлора, при этом учитывать и количество проведенных в процессе эксплуатации регенераций.

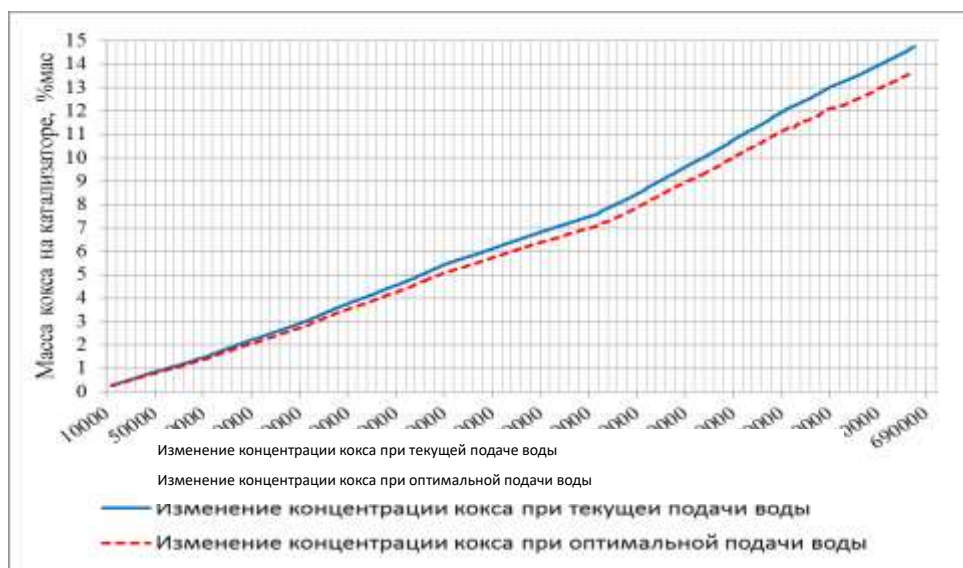


Рисунок 4 – Изменение концентрации кокса на катализаторе при оптимальной влажности системы

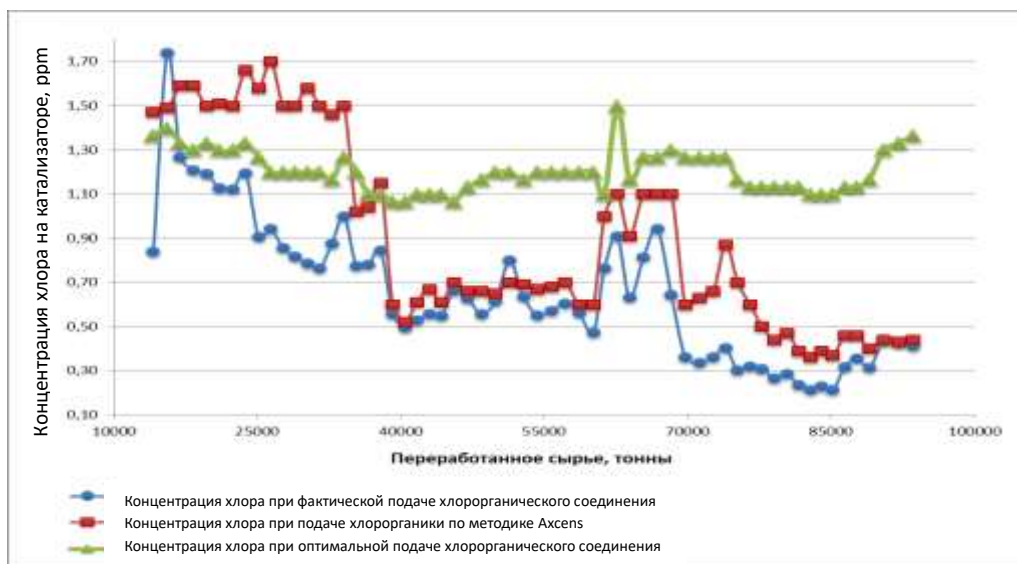


Рисунок 5 – Сравнение текущей и оптимальной концентрации хлора

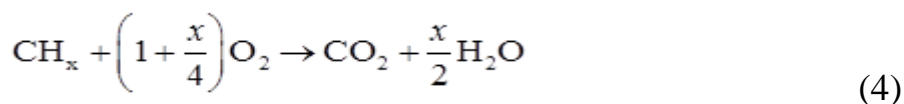
В таблице 4 также показано, как изменяется концентрация хлора в зависимости от подачи воды в систему, рассчитано количество образующегося в ходе реакции соединений CO.

На рисунке 5 показано, как изменялось содержание хлора на катализаторе в расчетный период времени, а также оптимальная концентрация хлора согласно разработанной методике расчета и подачи хлорорганического соединения.

Согласно проведенным расчетам, оптимальная концентрация хлора при данных технологических условиях варьируется в пределах 1,1-1,3 ppm. При этом фактический профиль концентрации хлора имеет нисходящий тренд и изменяется от 1,7 ppm в начале и до 0,4 ppm в конце рабочего цикла катализатора.

**В четвертой главе** представлены результаты исследований процесса дезактивации катализатора коксовыми отложениями и его регенерации. Восстановление активности катализатора осуществляется путем его окислительной регенерации. Проведены расчеты, позволяющие установить область протекания процесса окисления кокса при регенерации катализатора. Проанализирована эффективность эксплуатации различных систем и технологий процесса регенерации катализатора. Рассмотрен вопрос протекания данного процесса на установках с непрерывной регенерацией катализатора. Проведен расчет режимов работы двух основных зон регенератора установки риформинга.

Дезактивация катализаторов в результате закоксовывания – обратимый процесс, при удалении кокса каталитические свойства восстанавливаются. Окислительная регенерация закоксованных катализаторов осуществляется в кинетической области до воспламенения твердой фазы в результате протекания химических реакций при взаимодействии коксовых отложений и кислорода.



Горение кокса протекает в области внешней диффузии.

В процессе риформинга с непрерывной регенерацией катализатора дезактивация играет еще более важную роль, чем на установках со стационарным слоем. Прежде всего, это обуславливается наиболее «жестким» режимом работы катализатора и аппаратными особенностями этих установок.

Одним из наиболее важных этапов в данном случае является обоснованность выбора конструкции регенератора данного процесса. Расчет регенератора сводится к определению его основных геометрических размеров – диаметра, высоты, и составлению теплового и материального баланса.

В работе проведен сравнительный анализ эффективности работы регенератора с различными конструкционными параметрами на восстановление характеристик катализаторов в процессе их регенерации в зоне выжигания кокса и в зоне оксихлорирования катализатора. Для расчета использовались данные с промышленной установки риформинга Л-35/11-1000.

На установке использовался катализатор меньшей плотности, который при концентрации кокса 2,2 % масс. на своей поверхности направлялся на регенерацию. Блок регенерации был рассчитан и сконструирован для использования в нем катализатора, обладающего эксплуатационными характеристиками данной марки. Загрузка нового катализатора (используемого в настоящее время) после ремонта установки, отличающегося от своего предшественника увеличенным в два раза равновесным содержанием кокса (4,1 % масс.), внесла коррективы в технологический режим работы всего блока регенерации. При этом, после загрузки нового катализатора, реконструкция блока регенерации на установке не проводилась. От содержания кокса на катализаторе зависит кратность его циркуляции.

Таблица 5 – Сравнительный расчет параметров зоны выжигания кокса при различной кратности циркуляции катализатора

Параметр	Вариант 1	Вариант 2
Общий расход кислорода, кг/ч	58,2	108,4
Расход суммарного газа регенерации, кг/ч	18156	33798
Расход циркулирующего газа регенерации, кг/ч	17880	33286
Продолжительность пребывания катализатора в зоне выжигания, мин	67	124
Внутренний диаметр, м	1,7	2,3
Скорость движения катализатора в регенераторе, мм/с	0,206	0,110
Общая высота зоны, м	2,53	3,12
Состав кокса (водород/углерод)	1,47	1,55
Максимальный разогрев катализатора, К	873	873
Начальное содержание кокса на катализаторе, кг/кг	0,05	0,10

Как видно из данных таблицы 5, для успешной регенерации катализатора, засыпанного после ремонта и используемого в настоящее время, зона выжигания катализатора должна быть больше по размерам (вариант 2), чем используемая в данный момент на установке (вариант 1) при увеличении кратности циркуляции в реакторе. Уменьшенные геометрические размеры зоны выжигания (рисунок 6) приводят к увеличению времени пребывания катализатора в данной зоне в два раза и, соответственно, уменьшают скорость движения катализатора вдвое. Увеличение содержания кислорода в зоне выжигания, необходимое для удаления большего количества кокса, приводит к повышению расхода циркулирующих газов регенерации и увеличивает скорость выжигания кокса (Рис.7, 8).

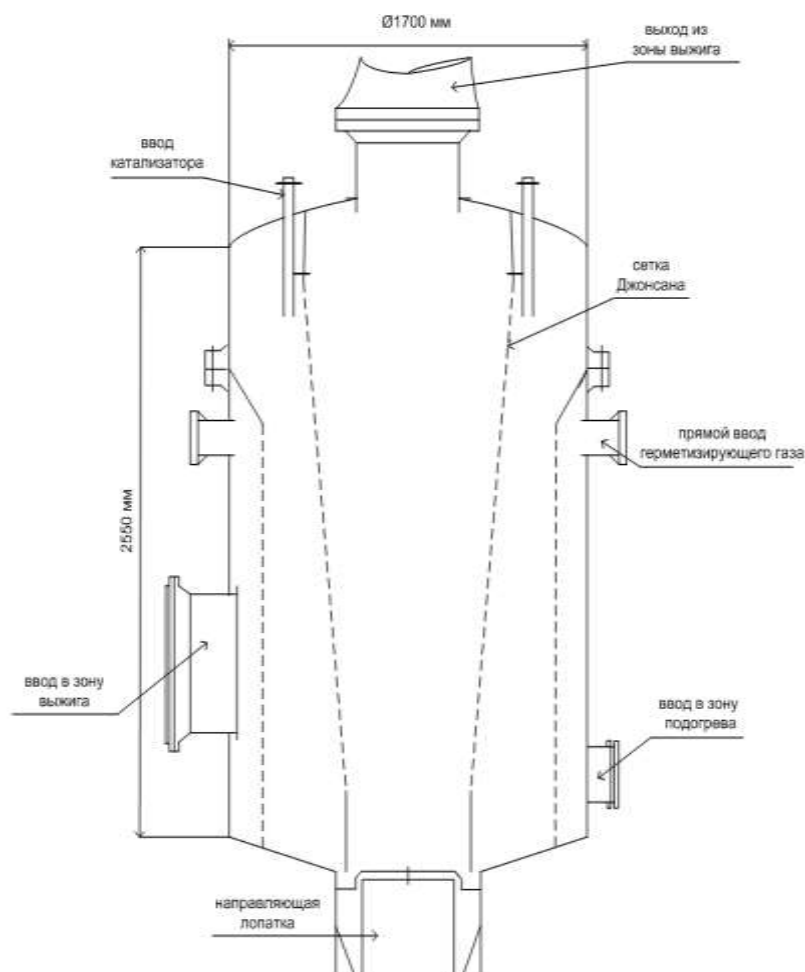


Рисунок 6 – Внутреннее устройство зоны выжигания регенератора

На рисунках 7 и 8 показаны зависимости изменения максимального разогрева катализатора и времени выжигания от концентрации кокса.

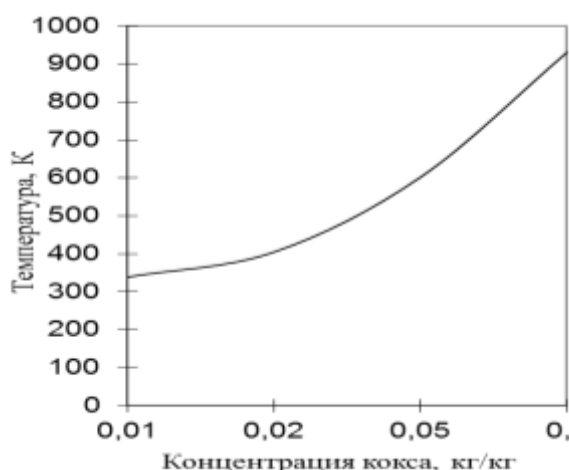


Рисунок 7 – Зависимость изменения максимального разогрева катализатора от концентрации кокса

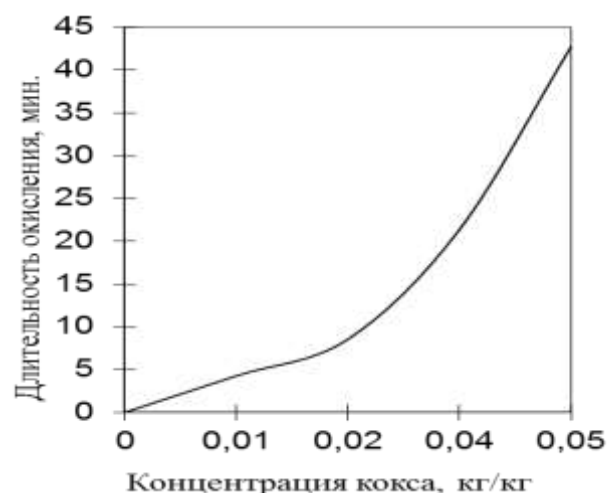


Рисунок 8 – Зависимость времени выжига от концентрации кокса

Длительное пребывание катализатора в зоне высоких температур отрицательно воздействует на его эксплуатационные характеристики. По мере увеличения расхода циркулирующих газов регенерации, обеспечивающих повышенное содержание кислорода в зоне выжига, также увеличивается мощность компрессоров и потребляемая ими электроэнергия, что приводит к дополнительным материальным издержкам. Оптимальные геометрические размеры зоны оксихлорирования для катализаторов также различны. Отрицательное влияние различающихся размеров зоны на показатели процесса оксихлорирования представлено в таблице 6.

Недостаточные для регенерации катализатора геометрические размеры зоны оксихлорирования отрицательно влияют на восстановление его кислотной функции. Содержание хлора на катализаторе после регенерации не соответствует оптимальному. Рекомендованное производителем содержание хлора в регенерированном катализаторе находится в диапазоне 1,1–1,2% масс.

Таблица 6 – Данные по работе зоны оксихлорирования регенератора установки риформинга Л-35/11-1000

Номер пробы	Концентрация хлора на катализаторе до регенерации, % масс.	Концентрация хлора на катализаторе после регенерации, % масс.
Проба 1	0,04	1,03
Проба 2	0,04	1,01
Проба 3	0,02	0,93
Проба 4	0,03	0,95
Проба 5	0,02	0,96
Проба 6	0,03	0,93
Проба 7	0,03	0,93
Проба 8	0,02	0,91



Меньшее количество хлора на катализаторе приводит к снижению его кислотной функции, что, в свою очередь, уменьшает октановое число риформата, количество получаемого ВСГ при этом увеличивается.

Одним из основных и дорогостоящих видов технологического оборудования на промышленной установке являются газовые компрессоры. В отличие от установок с непрерывной регенерацией, для проведения процесса регенерации катализатора на установках со стационарным слоем могут применяться несколько вариантов компрессорного оборудования, различающегося объемом цилиндров и мощностью двигателей, что влияет на производительность компрессоров и давление, создаваемое на нагнетании (таблица 7).

Таблица 7 – Характеристики компрессорного оборудования, используемого для проведения процесса регенерации на установке риформинга Л-35-11/600

Характеристика	ПК-3	ПК-4, 105	ПК-2,3	ПК- 2(3), 4(105)
Производительность, приведенная к нормальным условиям, $\text{нм}^3/\text{ч}$	48000	51000	78000	65000
Номинальное давление на нагнетании компрессора при проведении регенерации катализатора, $\text{кгс}/\text{см}^2$	20,5	14,0	14,0	14,0

В результате проведенных расчетов установлено, что основным параметром ускорения процесса регенерации в реакторах со стационарным слоем является линейная скорость потока газа, омывающего зерно катализатора, т.е. чем выше производительность компрессоров, применяемых в процессе выжигания кокса, тем за меньший срок будет проведена регенерация.

В таблице 8 представлены значения расчетного времени протекания процесса для каждого из вариантов использования компрессорного оборудования за исследуемый период времени.

Таблица 8 – Прогнозируемые сроки регенерации для разных вариантов использования компрессоров

Компрессор	Расчетное время выжигания кокса		Приведенное время, отн.ед.	Средние сроки выжигания, сут.
	Минуты	Часы		
ПК-3	278	4,63	1,2	4,8-7,0
ПК-4,105	231	3,85	1	4-6
ПК-4(105),2(3)	205	3,42	0,89	3,6-5,3
ПК-2,3	192	3,20	0,83	3,2-5

При совместном использовании компрессоров ПК-2,3 установки Л-35-11/600 время выжигания кокса в исследуемом временном интервале заметно сокращается, помимо этого, уменьшаются и средние сроки выжигания кокса в реакторах. Данные показатели говорят о том, что для интенсификации

процесса горения кокса необходимо использовать компрессора ПК-2,3 установки Л-35-11/600.

Установлены средние сроки выжига кокса при изменении закоксованности катализатора от 10 до 25%, а также рассчитана стоимость ремонта компрессорного оборудования, электроэнергии и топливного газа за этот период. Данные расчетов представлены в таблице 9 и на рисунке 9.

Таблица 9 – Сравнение издержек при различных вариантах использования компрессорного оборудования

Варианты	Ремонт, млн.руб	Время выжига, сут				Затраты на электроэнергию (млн.руб)				Затраты на газ (млн.руб)			
		10%	15%	20%	25%	10%	15%	20%	25%	10%	15%	20%	25%
ПК-3 (Л-24/10)	0,54	3,6	5,4	7,2	9	0,4	0,6	0,8	1,0	1,7	2,5	3,3	4,13
ПК-4+ПК-105	0,83	3	4,5	6	7,5	0,8	1,2	1,6	2,0	1,4	2,1	2,8	3,5
ПК-2(3)+ПК4(105)	0,83	2,7	4	5,4	6,8	0,9	1,2	1,6	2,0	1,2	1,8	2,5	3,1
ПК-2+ПК-3	0,83	2,5	3,7	5	6,3	0,7	1,1	1,5	1,9	1,1	1,7	2,3	2,9

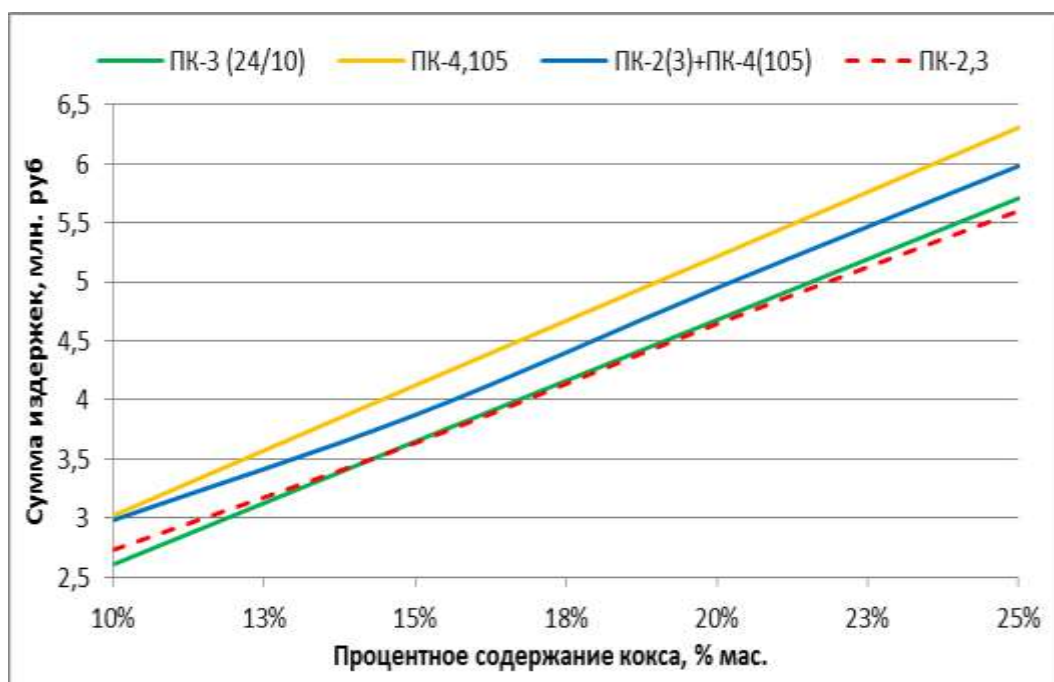


Рисунок 9 – Изменение финансовых издержек в зависимости от процентного содержания кокса на катализаторе

Из представленных в таблице 9 данных видно, что с увеличением закоксованности катализатора возрастают средние сроки выжига кокса, повышающие размер суммарных издержек, связанных с использованием компрессоров.

Как показано на рисунке 9, при содержании кокса на катализаторе меньше 15% масс. для его регенерации необходимо использовать компрессор ПК-3 установки Л-24-10/2000. Если же массовое содержание кокса достигает

20% масс. целесообразнее использовать компрессора ПК-2,3 установки Л-35-11/600, что позволит уменьшить как время выжига кокса с поверхности катализатора, так и размер финансовых издержек на регенерацию.

**В заключении** подведены итоги выполненного исследования, выданы практические рекомендации по снижению коксообразования в процессе каталитического риформинга, сформулированы выводы по работе.

### Основные выводы

1. Коксогенные структуры, вызывающие дезактивацию Pt-катализатора в процессе риформинга, имеют аморфную природу и участвуют в реакциях окисления и гидрирования при добавлении  $H_2O$  и  $H_2$  соответственно, причем данные реакции являются обратимыми:  $\Delta G = -50,84$  кДж/моль для реакции окисления кокса,  $\Delta G = -45,8$  кДж/моль для реакции гидрирования кокса.
2. Установлено, что вода является активным компонентом в реакции окисления коксогенных структур и ее добавление в процесс снижает их концентрацию. С целью достижения максимальной конверсии реакции окисления коксогенных структур необходимо корректировать расход подаваемой воды в зависимости от температуры на входе в реактор. Согласно проведенным расчетам, для рабочего интервала температур процесса риформинга оптимальный расход воды варьируется от 0,30 л/час до 0,55 л/час. В результате, количество кокса на катализаторе уменьшается на 7% масс., а межрегенерационный пробег Pt-Re катализатора увеличивается с 14 до 16,5 месяцев.
3. Предложен метод расчета оптимальной подачи хлорорганического соединения в реакционный контур, учитывающий изменение расхода подаваемой в реактор воды, средневзвешенную температуру слоя катализатора, а также площадь удельной поверхности катализатора (в зависимости от количества проведенных регенераций площадь изменяется от 200 до 140  $m^2/g$ ). Данный метод расчета обеспечивает сохранение сбалансированности кислотной и металлической функций катализатора риформинга.
4. Согласно проведенным расчетам, оптимальная концентрация хлора на Pt-Re-катализаторе при технологических условиях работы установки риформинга Л-35-11/600 со стационарным слоем катализатора поддерживается путем дозирования в гидрогенизат хлорорганических соединений в пределах 1,1-1,3 ppm. При этом фактический профиль концентрации хлора имеет нисходящий тренд и изменяется от 1,7 ppm в начале и до 0,4 ppm в конце рабочего цикла катализатора.
5. С использованием математической модели установлено, что при регенерации катализатора на установке Л-35-11/600 на стадии выжига кокса целесообразно использовать компрессоры ПК-2 и ПК-3. Данные компрессоры обеспечивают расход газов регенерации до 71000  $m^3/ч$ , который позволяет уменьшить скорость внешней диффузии молекул

кислорода к поверхности закоксованного катализатора. Тем самым, использование компрессоров ПК-2 и ПК-3 позволяет более равномерно распределить процесс горения кокса по реакторам и интенсифицировать весь процесс регенерации. Средние сроки стадии выжигания кокса при регенерации составят 77-120 часов в зависимости от количества образовавшегося кокса.

6. Расчетами показано, что после замены катализатора риформинга на установке Л-35-11/1000, работающей по системе с непрерывной регенерацией катализатора, на новый катализатор с увеличенным в два раза равновесным содержанием кокса (от 2,2% масс. до 4,1% масс.) зона выжигания кокса в реакторе-регенераторе также должна быть увеличена до 12,95 м<sup>3</sup>. Неоптимальные геометрические размеры зоны выжигания приводят к увеличению времени пребывания катализатора в данной зоне с 67 до 124 минут и уменьшению скорости циркуляции катализатора по реакторному блоку в целом.
7. Увеличение зоны оксихлорирования позволит сбалансировать кислотную функцию регенерированного катализатора за счет повышения концентрации хлора и равномерности его распределения по поверхности катализатора. Увеличение концентрации хлора в катализаторе до 1,1-1,2% масс. (в текущих условиях она составляет 0,91-1,03% масс.) увеличит октановое число вырабатываемого на установке Л-35-11/1000 риформата на 0,8 пункта и поднимет его значение до величины 104 пункта по исследовательскому методу.

### **Основные результаты опубликованы в работах:**

#### **Статьи в центральной печати (перечень ВАК)**

1. Кокшаров А.Г. Повышение эффективности процессов каталитического риформинга бензинов, изомеризации и дегидрирования на установках ООО «КИНЕФ» с применением интеллектуальных математических моделей / А.Г. Кокшаров, Н.Н. Коронатов, Э.Д. Иванчина, В.А. Чузлов, Е.Н. Ивашкина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2022. – № 3. – С.34-40.
2. Кокшаров А.Г. Прогностическое моделирование явлений тепломассопереноса в циклических процессах химического превращения углеводородов на зерне катализатора и выжигания кокса / А.Г. Кокшаров, Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, Г.Ю. Назарова, В.А. Чузлов, Н.Р. Иванчин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2021. – №10. – С.40-46.
3. Кокшаров А.Г. Интенсификация процесса регенерации катализаторов риформинга в реакторах со стационарным и движущимся слоем / А.Г. Кокшаров, С.А. Фалеев, Э.Д. Иванчина, Е.С. Чернякова, В.А. Чузлов, // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2018. – №.5. – С.6-10.
4. Кокшаров А.Г. Оптимизация режимов работы катализаторов риформинга с использованием метода математического моделирования / А.Г.

- Кокшаров, Э.Д. Иванчина, Е.С. Чернякова, С.А. Фалеев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – №.10. – С.25-29.
5. Кокшаров А.Г. Снижение коксообразования в каталитическом реакторе риформинга оптимизацией водно-хлорного баланса реакционной зоны / А.Г. Кокшаров, Э.Д. Иванчина, С.А. Фалеев, Е.С. Чернякова, В.А. Чузлов, П.А. Глик // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – №.10. – С.19-26.
- Статьи в изданиях, индексируемых базами Scopus, Web of Science**
6. Кокшаров А.Г. Влияние состава сырья газоконденсатных месторождений на процесс каталитического риформинга/ А.Г.Кокшаров, И.В. Пчелинцева, Е.С. Чернякова, О.К. Красовская // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т.333 – №10. – С.105-116 / Koksharov A.G. Impact of feedstock composition from gas condensate reservoirs on catalytic reforming / Pchelintseva I.V., Chernyakova E.S., Krasovskaya O.K., Koksharov A.G. // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering. – 2022. – Vol. 333 (10). – pp. 105-116.
  7. Koksharov A.G. Bifunctional Pt-Re reforming catalysts properties modelling / A.G. Koksharov, S.A. Faleev, E.S. Chernyakova, E.D. Ivanchina, I.V. Yakupova, V.A. Chuzlov // Petroleum and Coal. – 2016. – Vol.58 – №.7. – P.726-731.

#### **Другие публикации**

8. Кокшаров А.Г. Способ повышения ресурсоэффективности процесса риформинга бензинов при сбалансированности кислотной и металлической активности катализатора методом математического моделирования / А.Г. Кокшаров, Э.Д. Иванчина, А.И. Федюшкин, С.А. Фалеев // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 5-й Международной научно-технической конференции, Омск, 25-30 Апреля 2015. - Омск: ИНТЕХ, 2015. – С.20-21.
9. Koksharov A.G. Coke formation reduction in the catalytic reforming reactors by optimal water and chlorine feed in the reaction zone / A.G. Koksharov, E.S. Chernyakova, E.D. Ivanchina, I.V. Yakupova, S.A. Faleev // XXII International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-22): Abstracts, London, September 19-23, 2016. – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2016. – P.181-182.
10. Кокшаров А.Г. Мониторинг и прогнозирование установки каталитического риформинга ЛЧ-35/11-1000 / А.Г. Кокшаров, К.В. Молотов // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина, Томск, 3-7 Апреля 2017. - Томск: ТПУ, 2017. – Т.2 – С.321-322.
11. Koksharov A.G. Optimization of multistage gasoline production in hydrocracking, catalytic cracking, reforming and compounding processes / E.D. Ivanchina, E.N. Ivashkina, V.A. Chuzlov, G.Y. Nazarova, E.K.

Vymyatnin, A.G. Koksharov // XXIV International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-24): Abstracts, Milano, September 12-17, 2021. - Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2021. – P.338-339.

**Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ**

12. Кокшаров А.Г. Компьютерный тренажер для обучения персонала установки риформинга с периодической регенерацией катализатора / И.М. Долганов, А.Г. Кокшаров, Э.Д. Иванчина // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016610114 – 2015;
13. Кокшаров А.Г. Компьютерный тренажер для обучения персонала установки риформинга с непрерывной регенерацией катализатора / И.М. Долганов, А.Г. Кокшаров, Э.Д. Иванчина // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015662756. – 2015.

*Автор выражает глубокую благодарность и признательность д.т.н., профессору Иванчиной Эмили Дмитриевне за неоценимый вклад в работу.*