

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

На правах рукописи



**Молотов Константин Владимирович**

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ РЕАКТОРОВ  
РИФОРМИНГА БОЛЬШОЙ ЕДИНИЧНОЙ МОЩНОСТИ С  
ПРИМЕНЕНИЕМ ИНФОРМАЦИОННО-МОДЕЛИРУЮЩИХ  
КОМПЛЕКСОВ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

**Научный руководитель:**

Заслуженный деятель науки РФ,

доктор технических наук, профессор

Кравцов А.В.

**ТОМСК-2012**

## Содержание

|                                                                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....                                                                                                                                                                | 5  |
| 1 АНАЛИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО УРОВНЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО<br>РИФОРМИНГА В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ .....                                                                                        | 10 |
| 1.1 Совершенствование процесса каталитического риформинга .....                                                                                                               | 10 |
| 1.1.1 Пути совершенствования процесса каталитического риформинга .....                                                                                                        | 10 |
| 1.1.2 Реконструкция технологических схем на установках<br>полурегенеративного риформинга .....                                                                                | 13 |
| 1.1.3 Процессы полурегенеративного риформинга. Преимущества и<br>недостатки .....                                                                                             | 13 |
| 1.2 Реконструкция технологических схем на отечественных установках<br>полурегенеративного риформинга .....                                                                    | 15 |
| 1.2.1 Основные направления реконструкций .....                                                                                                                                | 15 |
| 1.2.2 Модернизация установок риформинга на Рязанском НПЗ .....                                                                                                                | 16 |
| 1.2.3 Модернизация установки каталитического риформинга на<br>Московском НПЗ .....                                                                                            | 18 |
| 1.2.4 Реконструкция установки риформинга на Уфимском НПЗ .....                                                                                                                | 20 |
| 2 РАЗРАБОТКА МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО<br>МОНИТОРИНГА И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РАБОТЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ<br>РЕАКТОРОВ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ .....                                | 23 |
| 2.1 Краткий обзор действующего производственного хозяйства Киришского<br>НПЗ .....                                                                                            | 23 |
| 2.2 Характеристика затрат на производство по установке ЛЧ-35-11/1000 .....                                                                                                    | 27 |
| 2.3 Физико-химические закономерности превращения углеводородов на Pt-<br>катализаторах .....                                                                                  | 29 |
| 2.3.1 Основные реакции карбоний-ионов на Pt-катализаторах .....                                                                                                               | 29 |
| 2.4 Разработка и применение технологических критериев оценки активности<br>и стабильности Pt-катализаторов риформинга бензинов методом<br>математического моделирования ..... | 44 |
| 2.5 Изменение активности катализаторов риформинга .....                                                                                                                       | 50 |
| 2.6 Закоксовывание .....                                                                                                                                                      | 56 |
| 2.7 Физическая дезактивация .....                                                                                                                                             | 58 |
| 2.8 Дезактивации катализатора серой .....                                                                                                                                     | 60 |

|                                                                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.9 Математическая модель реактора .....                                                                                                                                | 64  |
| 2.10 Модуль связи с общезаводской базой данных для системы контроля<br>работы катализаторов на установке ЛЧ-35-11/1000 ООО «КИНЕФ» .....                                | 72  |
| 2.10.1 Назначение модуля.....                                                                                                                                           | 72  |
| 2.10.2 Описание модуля.....                                                                                                                                             | 72  |
| 2.10.3 Программа ETVDRelationSample. Привязка параметров .....                                                                                                          | 76  |
| <br>3 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ВОПРОСОВ<br>РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО<br>РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ НА УСТАНОВКЕ ЛЧ-35-11/1000 .....                         |     |
| 3.1 Повышение технико-экономической эффективности работы<br>промышленной установки ЛЧ-35-11/1000 методом математического<br>моделирования.....                          | 81  |
| 3.2 Разработка и программная реализация методики дополнительной подачи<br>хлорорганических соединений в реактор для восстановления отравленных<br>активных центров..... | 86  |
| 3.3 Мониторинг и прогнозирование работы реакторного блока процесса<br>каталитического риформинга бензинов.....                                                          | 92  |
| <br>4 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПЕРЕВОДА УСТАНОВКИ ЛЧ-<br>35-11/1000 НА НЕПРЕРЫВНУЮ РЕГЕНЕРАЦИЮ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ<br>ИНФОРМАЦИОННО-МОДЕЛИРУЮЩЕГО КОМПЛЕКСА.....       |     |
| 4.1 Принципиальные схемы установок с непрерывной регенерацией<br>катализатора.....                                                                                      | 100 |
| 4.1.1 Процесс платформинг CCR фирмы UOP .....                                                                                                                           | 100 |
| 4.1.2 Варианты реконструкции установок каталитического риформинга<br>Французского Института Нефти .....                                                                 | 101 |
| 4.1.2.1 Основные направления реконструкции установок.....                                                                                                               | 102 |
| 4.1.2.2 Процесс дуалформинг.....                                                                                                                                        | 103 |
| 4.1.2.3 Процесс октанайзинг.....                                                                                                                                        | 104 |
| 4.2 Оценка перевода установки ЛЧ-35-11/1000 ООО «КИНЕФ» на процесс<br>дуалформинг с использованием моделирующей системы Томского<br>политехнического университета.....  | 106 |
| 4.3 Необходимые капитальные вложения и основные показатели работы<br>установок.....                                                                                     | 110 |
| 4.3.1 Перевод на технологию с непрерывной регенерацией катализатора<br>фирмы Аксенс .....                                                                               | 110 |
| 4.3.2 Перевод на технологию с непрерывной регенерацией катализатора<br>фирмы UOP – процесс платформинг CCR.....                                                         | 110 |

|                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.4 Себестоимость выпускаемой продукции.....                                     | 112 |
| 4.5 Определение дохода от перевода установки на непрерывную регенерацию<br>..... | 115 |
| 4.6 Экономическая эффективность инвестиционного проекта.....                     | 117 |
| ВЫВОДЫ.....                                                                      |     |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....                                                           | 125 |

## **Введение**

Процесс каталитического риформинга для большинства нефтеперерабатывающих производств России – базовый вариант производства высокооктановых компонентов автомобильных бензинов и ароматических углеводородов. На некоторых производствах мощности по риформированию достигают 17 – 24% от мощности первичной переработки, в среднем по России это значение составляет около 11 %.

Одновременно с развитием автомобильного парка страны шло наращивание мощностей по производству бензина и увеличение его октанового числа. На протяжении последних лет требования к октановым характеристикам автобензинов постоянно повышались, а технология риформинга совершенствовалась в направлении повышения ароматизации бензина.

Однако современные экологические требования все более ограничивают содержание ароматических углеводородов в бензинах и заставляют производства вводить новые процессы, обеспечивающие необходимые октановые характеристики. В то же время, полностью отказаться от производства риформата пока невозможно. В настоящий момент это наиболее дешевый и традиционный способ облагораживания прямогонной бензиновой фракции 80(85) – 180 °С. Кроме того, для многих предприятий это единственный способ производства водорода, которого при постоянном росте мощностей по гидрогенизационным процессам, переработки нефтяного сырья требуется все больше и больше.

Поскольку процесс каталитического риформинга бензинов обеспечивает низкую себестоимость продукта и занимает центральное место при производстве высокооктановых автомобильных бензинов, то постоянно совершенствуется его катализаторы, режимы и аппаратное оформление. Непрерывно осуществляется поиск способов интенсификации уже действующих производственных установок, а также проектирование и строительство установок большой единичной мощности. При этом

наибольшую актуальность приобретает оптимизация работы реакторов большой единичной мощности. Принципиально важным для реакторов на этих производствах является сохранение равномерной гидродинамики по сечению и высоте слоя катализатора, что обеспечивается равномерной его загрузкой и проницаемостью реакционной среды. Если для реакторов небольшой мощности эта задача решается достаточно надёжно, то для реакторов мощностью по сырью 1 млн. т. в год, имеющих большой диаметр, эта гидродинамическая неравномерность подачи сырья по сечению может достигать 5 - 15%. При этом, при существующих методах загрузки, определяющей становится задача обеспечения максимальной эффективности работы этого реактора, при сохранении кинетического режима, но реальной гидродинамической неоднородности сырьевого потока по слою катализатора, приводящего к возникновению локальных перегревов и образованию избытка аморфного и графитообразного кокса, а значит и к быстрому падению активности Pt-контакта. Добиться эффективности протекания промышленного процесса в этом случае возможно как непрерывным мониторингом технологического режима и обеспечением протекания химических реакций в области, допустимого коксообразования по всему объёму работающего катализатора, так и реконструкцией технологической схемы реакторного блока. Оба эти варианта являются многофакторной задачей, решить которую наиболее эффективно в условиях действующего производства большой единичной мощности возможно практически только с применением метода математического моделирования.

Работа выполнена в рамках одного из основных направлений Томского политехнического университета «Разработка научных основ математического моделирования и оптимизация технологий подготовки и переработки горючих ископаемых и получения энергетических топлив».

## **Цель и задачи работы**

Повышение эффективности работы промышленных реакторов большой единичной мощности процесса риформинга бензинов с применением информационно - моделирующих комплексов на физико-химической основе.

Из цели вытекают основные задачи исследования:

1. Разработка информационно-моделирующего комплекса на основе компьютерной системы контроля работы катализатора и единой тематической заводской базы данных.
2. Прогнозирование и расчёт с использованием ИМК эффективных режимов работы реактора риформинга при наличии гидродинамических осложнений.
3. Создание и программная реализация методики дополнительной подачи хлорорганических соединений в реактор для восстановления отравленных активных центров и повышения селективности протекания реакции изомеризации циклопентанов в циклогексаны и снижение образования кокса из алкициклопентадиенов.
4. Установление интервала расхода хлорорганических соединений в зависимости от степени отравления при содержании сероводорода в сырье от 400 до 490мВ.
5. Разработка критерия восстановления эксплуатационных свойств катализатора, который, по существу отражает его работоспособность.

Технико-экономическая оценка перевода установки ЛЧ-35-11/1000 на непрерывную регенерацию катализатора в условиях заданных режимов работы.

## **Научная новизна**

Впервые предложен и применен в условиях работы установки большой единичной мощности способ ведения процесса в оптимальном режиме разработкой и применением информационно-моделирующий комплекс (ИМК) на основе единой технологической базы данных и компьютерной системы контроля работы катализатора на физико-химической основе,

позволивший проводить непрерывный мониторинг работы реакторов риформинга, повысить ресурсоэффективность производства путем оптимизации технологических условий эксплуатации реакторного узла и прогнозирования срока службы Pt-контакта.

Разработана и практически реализована новая методика дополнительной подачи хлора в реакторы риформинга в условиях повышенной концентрации серы в гидрогенизате. Обосновано с применением ИМК повышение селективности процесса путём непрерывного мониторинга режима работы реакторов за счет достижения сбалансированности кислотных и металлических центров на поверхности катализатора. При этом установлен интервал дополнительного расхода хлорорганических соединений (1,3-1,8 ppm) в зависимости о степени отравления серой. С использованием информационно-моделирующего комплекса теоретически обоснован температурный интервал работы реакторов при оптимальном соотношении активности, селективности и стабильности катализатора.

Установлено, что при отсутствии на предприятии эквивалентного резерва мощности по реактору большой единичной мощности делает реконструкцию под процесс с непрерывной регенерацией не эффективной.

### **Практическая ценность**

Результаты исследования, выполненные с применением ИМК нашли практическое подтверждение в условиях эксплуатации промышленного реактора мощностью 1 млн.т/год Киришского НПЗ.

Разработана, программно реализована и внедрена в производство методика дополнительной подачи хлорорганических соединений в реактор для восстановления отравленных активных центров, что обеспечивает повышение селективности протекания реакции изомеризации циклопентанов в циклогексаны и снижение образования кокса из алкициклопентадиенов.



Информационно-моделирующий комплекс на основе единой тематической заводской базы данных и компьютерной системы контроля работы катализатора используется в ООО «КИНЕФ» для проведения непрерывного мониторинга работы реакторов большой мощности, что позволило увеличить длительность работы установки в 1,5 раза от проектной.

Вместе с тем, расчетами с применением моделирующего комплекса установлено, что перевод установок большой единичной мощности в условиях действующего предприятия на работу с непрерывной регенерацией катализатора с учетом их удельного объема в общезаводской прибыли неэффективен.

**На защиту выносятся:**

Новый способ ведения процесса в оптимальном режиме в условиях работы установки большой единичной, который заключается в применении информационно-моделирующего комплекса (ИМК) на основе единой технологической базы данных и компьютерной системы контроля работы катализатора на физико-химической основе

- Методологические аспекты разработки и применения информационно-моделирующего комплекса для повышения эффективности промышленных реакторов большой единичной мощности;
- модель процесса риформинга бензинов, построенную с учетом физико-химических закономерностей превращения углеводородов на Pt-катализаторах;
- программно-реализованная методика дополнительной подачи хлорорганических соединений в реактор для восстановления отравленных активных центров катализатора;
- результаты расчета критерия восстановления эксплуатационных свойств катализатора, который рассчитывается с использованием разработанного информационно-моделирующего комплекса;

- результаты технико - экономической оценки эффективности перевода установки Л-35-11/1000 на процесс с непрерывной регенерацией катализатора;
- результаты непрерывного мониторинга установки ЛЧ-35-11/1000 с применением компьютерной системы контроля работы катализатора, в которой, в качестве начальных данных, используются технологические параметры ведения процесса и покомпонентный состав сырья и катализата.

## **1 Анализ технического уровня каталитического риформинга в России и за рубежом**

### **1.1 Совершенствование процесса каталитического риформинга**

#### **1.1.1 Пути совершенствования процесса каталитического риформинга**

Промышленные технологии производства бензинов на платиновых катализаторах – важнейший и широко применяемый в промышленности способ переработки углеводородного сырья – прямогонных бензинов. Разработка новых технологий и модернизация существующих промышленных процессов – актуальные проблемы повышения эффективности нефтеперерабатывающих производств.

В связи с постоянным ужесточением спецификаций на моторное топливо в результате требований законодательства, направленных на снижение или полное поэтапное удаление свинца, ароматических углеводородов, олефинов и серы, специалисты ищут экономичные решения, которые позволят им увеличить выходы водорода и риформата на установках риформинга. Существует множество подходов, дающих возможность значительно увеличить выходы, производительность или жесткость рабочего режима, характеризующиеся высокой прибылью на инвестированный капитал.

При этом повышение эффективности нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств возможно:

- тестированием новых промышленных катализаторов риформинга и изомеризации и выбором оптимального контакта для конкретной технологии завода и реального нефтяного сырья;
- созданием оптимальных технологий производства;
- анализом работы катализаторов и повышением эффективности их эксплуатации;
- прогнозированием работы катализаторов в течение межрегенерационного периода и общего срока их службы.

В связи с тем, что бензин риформинга, как правило, доминирует в составе суммарного фонда неэтилированных сортов бензина, адаптация процесса в условиях постоянно ужесточающихся требований на экологические характеристики моторных топлив необходима в первую очередь. Специалистами прогнозируется следующие направления развития процесса каталитического риформинга для решения новых задач:

- реконструкция старых и строительство новых установок для расширения мощностей с технологией непрерывной регенерации катализатора;
- комбинирование процесса риформинга с процессами изомеризации и алкилирования;
- изменение фракционного состава сырья каталитического риформинга.

Введение новых жестких требований на содержание ароматических углеводородов, в частности бензола, наиболее сильно влияет на модернизацию процесса, поскольку именно с бензинами риформинга поступает основная доля этих токсичных углеводородов в состав бензинового фонда, около 45-70%.

В настоящее время содержание бензола в бензине ограничивается в зависимости от национальных стандартов 1-5%, а в новых спецификациях на экологически чистые бензины его содержание должно быть снижено до 1%.

Различные возможности снижения бензола в риформате включают либо изменение условий работы установки, либо последующую обработку бензина риформинга. Выбор наилучшей возможности зависит от существующей схемы НПЗ и целей, поставленных перед каждым отдельным предприятием.

Наиболее распространенным способом решения проблемы снижения бензола в составе автомобильных бензинов является переход на технологию риформинга с непрерывной регенерацией катализатора. Ее преимуществами являются не только постоянство выхода и качества получаемого риформата, водородсодержащего газа (ВСГ), но и глубокая ароматизация сырья, а также улучшение экологических характеристик бензина риформинга. Более низкое давление, при котором эксплуатируются установки каталитического риформинга с непрерывной регенерацией, приводит к понижению летучести риформата, что положительно влияет на давление насыщенных паров товарного бензина. Помимо этого, с уменьшением давления снижается и содержание бензола в риформате на 19,5% по сравнению с полурегенеративной технологией.

Следует отметить, что строительство новых установок с непрерывной регенерацией катализатора требует крупных капитальных вложений. Поэтому многие нефтеперерабатывающие заводы предпочитают частичную реконструкцию установок полурегенеративного типа в более современную и мощную. Это осуществляется путем подключения дополнительного реактора с циркулирующим слоем катализатора. Кроме того, ведутся работы по созданию новых катализаторов и различных способов их регенерации. Предполагается также усовершенствование технологических режимов процесса и его аппаратного оформления, причем в последние годы большее число патентов приходится на долю России.

Вышесказанное в значительной степени относится к установкам ЛЧ-35-11/1000 и ЛГ-35-8/300Б ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» (КИНЕФ), для

которых в данный момент стал вопрос о коренной реконструкции. При этом можно выделить несколько основных путей реконструкции производства:

1. Оптимизация существующей схемы (переход на 4-х, 5-ти реакторную схему, а также использование форконтактора, в котором происходят наиболее эндотермические процессы – превращение нефтяных углеводородов в реакции дегидрирования);
2. Оптимизация реакторных устройств для наиболее полного использования всего объема катализатора и снятия температурных и концентрационных напряжений;
3. Выбор катализатора с учетом специфики технологии и состава перерабатываемого сырья;
4. Переход на технологию с непрерывной регенерацией катализатора.

#### **1.1.2 Реконструкция технологических схем на установках полурегенеративного риформинга**

Технологические схемы процесса каталитического риформинга по способу проведения регенерации катализатора бензинов можно разделить на три группы. К первой группе относятся установки с непрерывной регенерацией катализатора с движущимся слоем катализатора. Ко второй – установки полурегенеративного типа со стационарным слоем катализатора и его периодической регенерацией при длительном цикле эксплуатации. К третьей – смешанные со стационарным слоем катализатора и его непрерывной регенерацией в резервном реакторе. Как в России, так и за рубежом в зависимости от источника сырья и способов его переработки используются все три группы.

#### **1.1.3 Процессы полурегенеративного риформинга. Преимущества и недостатки**

Полурегенеративные процессы в настоящее время используются наиболее часто. Несмотря на многочисленность инженерных решений, применяемых различными фирмами, параметры процесса на

полурегенеративных установках и получаемые результаты довольно близки. Как правило, в процессах применяется 3-4-5 реактора, соединенных последовательно или параллельно, с изменением температуры и количества катализатора по реакторам. В первом реакторе с большей скоростью протекает дегидрирование нафтеновых углеводородов, их содержание в смеси с ароматическими близко к равновесному. Для подавления побочных реакций гидрокрекинга нафтенов в первый реактор загружают минимальное количество катализатора и поддерживают невысокую температуру. Необходимая степень превращения парафинов обеспечивается в последующих реакторах, где преобладают реакции дегидроциклизации, изомеризации и гидрокрекинга. Концентрация нафтеновых углеводородов здесь минимальная и их крекинг не имеет существенного значения. В то же время образующиеся при дегидроциклизации парафинов нафтеновые углеводороды далее интенсивно дегидрируются в ароматические. Обеим реакциям способствует высокая температура в последних реакторах. Количество загрузки катализатора в реакторах возрастает от первого к последнему. Температура в первых реакторах постоянная, а в последнем выше, чем в остальных, и повышается в ходе процесса для компенсации падения активности катализатора. Давление в реакторах полурегенеративных установок 1,3-2 МПа, межрегенерационный цикл работы 0,5 – 5 лет, выход риформата 78-88 % мас. с октановым числом по исследовательскому методу (ОЧИ) 92-98 пунктов. Схема полурегенеративного риформинга изображена на рисунке 1.1.

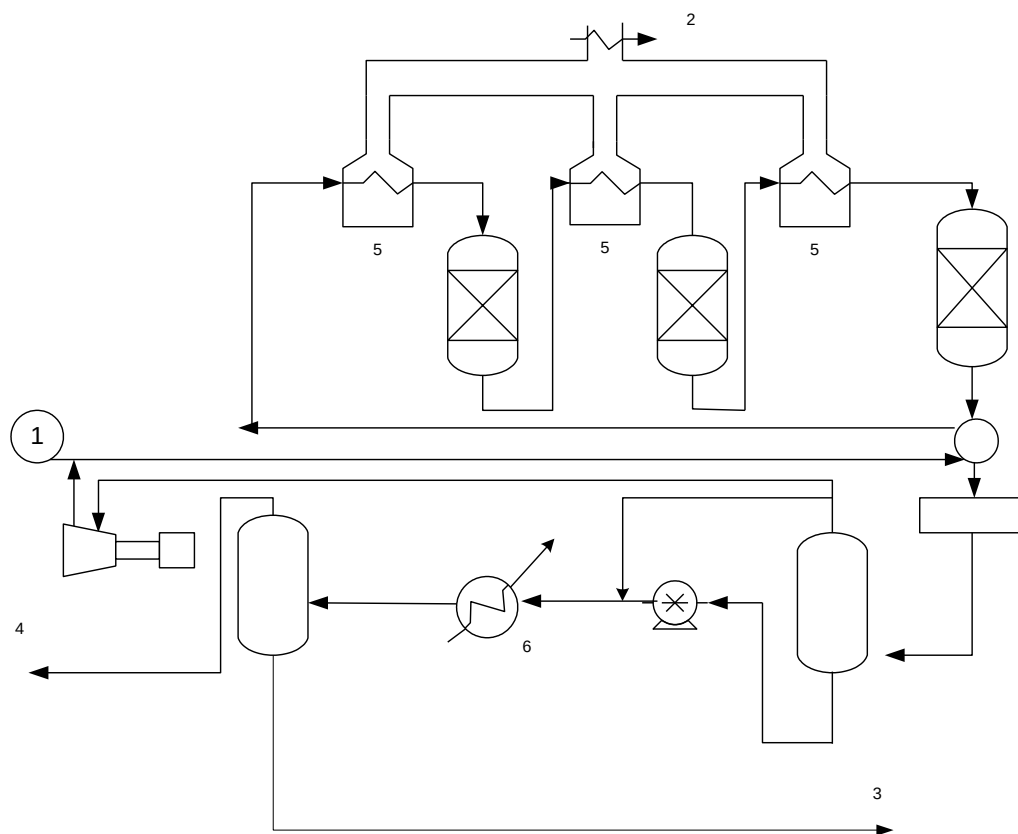


Рисунок 1.1 – Схема процесса полурегенеративного риформинга компании Howe-Baker Engineers

1-сырье, 2-пар, 3-жидкие продукты, 4-чистый газ, 5-печи, 6-холодильник.

Процесс обеспечивает увеличение октанового числа бензина и выхода водорода. В качестве катализатора используется платина или биметаллические катализаторы.

За рубежом установки риформинга полурегенеративного типа, не отвечающие современным требованиям, в первую очередь по октановому числу риформата, подвергаются модернизации. Основной целью при этом является повышение октанового числа риформата и производительности установок, увеличение межрегенерационного цикла при минимальных капитальных затратах и минимальном времени простоя на реконструкцию.

## 1.2 Реконструкция технологических схем на отечественных установках полурегенеративного риформинга

### 1.2.1 Основные направления реконструкций

Наше страна занимает третье место в мире по мощностям каталитического риформинга. Доля этого процесса к первичной переработке нефти в России близка к среднемировой и уступает только некоторым

ведущим странам мира. Для нефтей России доля прямогонных бензинов составляет 10-15%, поэтому большинство заводов нашей страны располагают достаточным количеством мощностей риформинга. Лишь несколько нефтеперерабатывающих заводов нуждаются в строительстве новых установок (Ярославль, Новокуйбышевск, Волгоград). В то же время большинство установок риформинга полурегенеративного типа, не отвечающие современным требованиям, в первую очередь по октановому числу риформата, морально и физически устарели и требуют коренной реконструкции.

Оптимизация существующих установок предусматривает повышение эффективности эксплуатации, увеличение выходов и отбора продуктов и максимально возможное использование мощности имеющегося оборудования. Реконструкция и оптимизация работы установок риформинга может быть осуществлена в три этапа:

1. Переход на более активные и стабильные катализаторы, модификация реакторов и усовершенствование методов эксплуатации установок.
2. Реконструкция существующей установки с оптимизацией рабочего давления и мощности. Основой реконструкции является сохранение максимального количества существующего оборудования, минимальные капитальные затраты и сроки простоя установки.
3. Реконструкция сепарационной системы риформинга для обеспечения полного отбора компонентов бензина [1-4].

После реконструкции при небольших затратах даже устаревшие установки могут вырабатывать риформат с октановым числом 95 пунктов.

### **1.2.2 Модернизация установок риформинга на Рязанском НПЗ**

В настоящее время на заводе эксплуатируются пять установок риформинга. Для всех установок характерны высокие рабочие давления, большая объемная скорость подачи сырья и несовершенная схема распределения катализатора по реакторам (кроме – более современной установки ЛГ-35/8-300Б). Поэтому стала актуальной их модернизация [4].



Наибольший объем работ был проведен на установке ЛЧ-35-11/600. Ее максимальная работоспособность была достигнута на первоначальном этапе эксплуатации только после внедрения радиальных вводов сырья в реакторы. Для обеспечения устойчивой работы блока гидроочистки осуществлена циркуляционная схема подачи ВСГ. В схему гидроочистки включен в качестве второго реактор. Наличие в этом реакторе аксиального ввода сырья гарантировало надежную доочистку сырья риформинга до содержания серы не более 0,5 ppm. После оптимизации блока гидроочистки появилась возможность внедрить на блоке риформинга высокоэффективные катализаторы с повышенным содержанием рения. Стимулирующим был тот факт, что после перехода с аксиальных на радиальные вводы загрузка катализатора в реакторы сократилась до 40,3 тонн. После проведения всех стандартных мероприятий, необходимых для эксплуатации полиметаллических катализаторов, модернизации блока стабилизации, обеспечения стабильной работы реакторной печи была изучена возможность эксплуатации блока риформинга при пониженном давлении. Для этого в работу были включены два циркуляционных компрессора и изучена работа установки под давлением 2,2-2,6 МПа на выходе из третьей ступени реакции. Было определено, что кратность циркуляции ВСГ, необходимая для стабильной работы катализатора, достигается при давлении 2,4 МПа.

Существенная модернизация была выполнена и на установке Л-35/11-300, которая состояла в замене аксиального ввода сырья в реакторах на радиальный, дооборудовании дополнительным реактором риформинга и дожимными компрессорами, а также замене печи и части теплообменного оборудования. Для увеличения объема реакторов риформинга, улучшения распределения катализатора по ступеням, а также условий обслуживания установки основная печь была целиком реконструирована на блок риформирования сырья с внедрением четырехступенчатой схемы этого процесса. Четыре камеры печи, проектный реактор гидроочистки и три реактора риформинга сформировали такую схему. Внедрение подогрева

колонн блока стабилизации теплом газопродуктовой смеси риформинга позволило исключить из эксплуатации печь. Для снижения давления до 1,5 МПа были смонтированы два дожимных компрессора, которые откачивают избыточный ВСГ риформинга на гидроочистку. На блоке гидроочистки смонтированы отдельная печь и реактор. Для работы современных отечественных катализаторов риформинга характерен большой перепад температур в реакторах, поэтому четырехреакторная схема более удобна в эксплуатации, обеспечивает более равномерное распределение тепла по камерам печи и более высокую среднюю температуру процесса при более низких температурах на входе в реакторы. Данные мероприятия в сочетании с использованием эффективного катализатора ПР-51 обеспечили получение риформата с ОЧИ 95-97 пунктов и высоким выходом (86-88% по массе) на сырье. В результате проведенной работы в 1998-1999 гг. был значительно увеличен объем производства высокооктановых бензинов. Положительный опыт завода послужил мощным импульсом для других предприятий в использовании отечественных конкурентоспособных катализаторов риформинга [4].

### **1.2.3 Модернизация установки каталитического риформинга на Московском НПЗ**

ОАО «Московский НПЗ» совместно с проектной организацией АО «ПМП-Петербург-Москва-Пермь» проводилась реконструкция установки ЛЧ-35-11/300, введенной в действие в 1965 году [5]. План реконструкции предусматривал замену морально и физически устаревшего оборудования, приведение установки к действующим нормам и правилам по технике безопасности, а также получение экономического эффекта, позволяющего окупить затраченные средства.

При разработке был учтен опыт эксплуатации установки ЛЧ-35-11/1000, ранее переведенной на катализатор фирмы UOP (США). Катализаторы этой фирмы особенно эффективны на новых установках, спроектированных с учетом их свойств и рассчитанных на работу при давлении, более низком,

чем на установках, построенных в 1960-1976 гг. Однако и на действующих установках, эксплуатируемых при давлении 3,3-4 МПа, их применение может дать большой экономический эффект, поскольку: уменьшается стоимость катализатора по причине пониженного содержания платины и увеличивается срок его службы; появляется возможность ужесточения режима процесса, а следовательно, повышения октанового числа катализата при работе на широких фракциях; увеличивается отбор продуктов в результате повышения селективности процесса при снижении рабочего давления;

Реконструкцию установки с учетом необходимости адаптации условий ее эксплуатации к условиям работы катализаторов фирмы UOP решено было проводить поэтапно [5]. На первом этапе – модернизировать реакторно-печной блок риформинга, оборудование которого не соответствовало современным требованиям, что могло бы привести к снятию гарантий фирмы UOP на эксплуатацию катализатора R-56. На втором – смонтировать новые печи реакторного блока гидроочистки, отпарную и стабилизационную колонны, заменить теплообменники реакторных блоков риформинга и гидроочистки на теплообменники типа «Пакинокс». На третьем – заменить остальное устаревшее оборудование и контрольно-измерительные приборы (КИП): внедрить автоматизированную систему управления на базе средств вычислительной техники; смонтировать блок аварийного отключения установки в соответствии с общими правилами взрывобезопасности ОПВ-88; привести установку в целом к действующим правилам и нормам техники безопасности.

Уже после первого этапа реконструкции при сохранении прежней проектной мощности-300 тыс. т/год октановое число катализата повысилось с 93 до 96, 3 (по исследовательскому методу). Благодаря применению новых горелок ГП-2.5Д и воздухоподогревателя расход топливного газа снизился на 40% [5].

#### 1.2.4 Реконструкция установки риформинга на Уфимском НПЗ

В ОАО «Уфимский НПЗ» была проведена реконструкция установки каталитического риформинга Л-35-5 отечественной конструкции, по проекту предназначенной для выработки бензина АИ-76 с использованием катализатора АП-56. По инициативе рационализаторов завода технологическая схема установки постоянно совершенствовалась, в результате было смонтировано два дополнительных реактора, секция нагрева печи, аппараты воздушного охлаждения. Загрузка в реактор катализатора АП-64 позволила получить бензин АИ-93, этилированный, что, однако, не соответствовало ужесточению норм на автомобильные бензины. Проведение экспериментов на других отечественных катализаторах, а также установка пятого реактора не принесли желаемого результата.

В 1994 г. На установке Л-35-5 была произведена замена катализатора АП-64 на R-56 (фирмы UOP). Объем загруженного катализатора на установке был снижен с 70,6 до 51,6 м<sup>3</sup>, что позволило сократить количество реакторов на риформинге с пяти до четырех. Риформат в зависимости от режима имеет октановое число 93 пункта и выше. При ИОЧ 93 его выход составляет 85%. После замены катализатора межремонтный пробег установок составил два года. Катализатор R-56 более требователен к регулировке водо-хлорного баланса, чем АП-64, поэтому была обеспечена непрерывная подача хлорагента и установлен насос для подачи воды в гидрогенизатор. По рекомендации фирмы UOP изменена конструкция верхних тарелок в реакторах, что благотворно сказалось на распределении парогазовой смеси по слою катализатора. В ходе реконструкции на установках гидроочистки Л-24-300 и риформинга Л-35-5 смонтирована система промывки газов регенерации щелочным раствором, что позволило значительно сократить выбросы углекислого газа и диоксида серы в атмосферу при регенерации катализатора.

В результате реконструкции на установках Л-24-300 и Л-35-5 получена возможность выпуска неэтилированных бензинов АИ-91, А-92, АИ-93, АИ-

95 с вовлечением в состав этих бензинов компонентов с меньшим октановым числом, чем у риформата. Заметно расширился ассортимент выпускаемых автомобильных бензинов, появилась возможность выпуска бензина АИ-98 путем смешения риформата с метилтретбутиловым эфиром (МТБЭ).

Подобные реконструкции были проведены на установках Л-35-11/1000 Ангарского НПЗ [6] и ЛЧ-35-11/600 ООО «КИНЕФ». Кроме того, на Уфимском НПЗ в 1997 году завершена реконструкция установки Л-35-11/1000 под комбинированный процесс дуалформинг с дооборудованием реакторным блоком с непрерывной регенерацией катализатора, что позволило получить риформат с ОЧИ до 100 пунктов. В зависимости от требований рынка установка может работать и по ароматическому варианту.

Установка Л-35-11/1000 ОАО «Сибнефть-Омский НПЗ» также была подвержена реконструкции под процесс с непрерывной регенерацией катализатора с получением риформата с ОЧ 100-102 пунктов. На ведущих нефтеперерабатывающих заводах компании «Лукойл» проведена большая работа по усовершенствованию установок риформинга полурегенеративного типа [7]. Кроме того, в ОАО «Лукойл-Нижегородоргсинтез» завершено строительство установки с непрерывной регенерацией (мощность 1млн. т/год), однако следует отметить, что строительство такой установки требует больших капитальных вложений. Например, реконструкция установки Л-35-11/1000 ОАО «Сибнефть-Омский НПЗ» оценивается в 67 млн. долларов США, а затраты на реконструкцию под процесс дуалформинг составляют около 50% стоимости технологии с непрерывной регенерацией катализатора. Поэтому действующие установки риформинга полурегенеративного типа, не отвечающие современным требованиям, в первую очередь по октановому числу риформата, подвергаются модернизации.

Таким образом, технологическое совершенствование процесса каталитического риформинга бензинов позволяет провести реконструкцию и замену морально и физически устаревшего оборудования на более современное. В зависимости от конкретного завода и технологического

оформления процесса выбирается последовательность этапов реконструкции. При этом необходимо принимать во внимание совершенствование катализаторов процесса, которое позволяет увеличить активность, селективность, а также срок службы платинового контакта.

## **2 Разработка моделирующей системы для непрерывного мониторинга и прогнозирования работы промышленных реакторов риформинга бензинов**

### **2.1 Краткий обзор действующего производственного хозяйства Киришского НПЗ**

Киришский НПЗ – завод с неглубокой переработкой нефти по топливному варианту. Нефть обессоливается и обезвоживается, а затем на атмосферной трубчатой установке (АТ) перегоняется с выделением бензиновой, керосиновой и дизельной фракций. Бензиновая фракция на установке вторичной перегонки делится на три узкие фракции, первая из которых направляется на установку изомеризации, вторая поступает на установку каталитического риформинга, предназначенную для получения бензола и толуола, а третья, подвергается каталитическому риформированию в режиме производства высокооктанового компонента автобензина.

Керосиновая и дизельная фракции очищаются от сернистых соединений на установках гидроочистки. Часть дизельной фракции депарафинизируется, при этом вырабатываются жидкие парафины  $C_{10}-C_{20}$  и зимнее дизельное топливо.

Газовые потоки АТ и каталитического риформинга перерабатываются на газофракционирующей установке с получением товарных сжиженных газов – пропана, н-бутана и изобутана.

Тяжелый остаток атмосферной перегонки – мазут, выпускается в качестве товарного котельного топлива. Часть мазута направляется на блок вакуумной перегонки, где делится на вакуумный дистиллят и гудрон, затем гудрон окисляется в битум.

Сероводород с установок гидроочистки поступает на установки производства серной кислоты и серы.

Для использования в нефтехимических производствах получают индивидуальные легкие углеводороды, ароматические углеводороды, жидкий парафин нормального строения, серу и серную кислоту.

На предприятии кроме установок атмосферной перегонки нефти имеются комбинированные установки атмосферно – вакуумной перегонки. Поэтому блок вакуумной перегонки совмещен не с блоком производства битума, а с блоком перегонки нефти.

Многие товарные продукты НПЗ топливного профиля, используются для их дальнейшей переработки. Так, производство серы дополнено производством серной кислоты, на основе битума организовано производство битумно-полимерных покрытий «Изофлекс», жидкие парафины совместно с бензолом используются для получения товарных ЛАБ и ЛАБС.

На «ПО Киришинефтеоргсинтез» четыре установки первичной переработки нефти ЭЛОУ АТ-1, ЭЛОУ АТ-6, ЭЛОУ АВТ-2, ЭЛОУ АВТ-6.

Установки первичной переработки нефти предназначены для разделения нефти на фракции. Установки состоят из блоков: электрообессоливания, атмосферного блока, блока стабилизации и вторичной перегонки бензинов, вакуумного блока, блока защелачивания и промывки. Продукция, получаемая на установках первичной переработки нефти поступает в качестве сырья для установок более глубокой переработки. Углеводородный (жирный) газ, сжиженный газ рефлюкс используется в качестве сырья газофракционирующей установки (ГФУ) или в виде технологического газового топлива. С установок каталитического риформинга и установки ЛГ-35-8/300Б на ГФУ поступает фракция НК-62°С (головка стабилизации), где происходит процесс получения индивидуальных легких углеводородов, которые поступают в товарно-сырьевой цех. Фракция 62-105°С применяется в качестве сырья для установки ЛГ-35-8/300Б, установок каталитического риформинга, установки выделения суммарных ксилолов, для производства бензола, толуола и компонента прямогонного бензина.

Узкие бензиновые фракции 105-140°С, 140-180°С или их смесь используются в качестве сырья установки выделения суммарных ксилолов, сырья установки каталитического риформинга, производства высокооктанового компонента автомобильных бензинов. Фракция 140-180°С



используется в качестве компонента реактивного топлива. В состав установки выделения суммарных ксилолов входит блок разделения бензинов и блок выделения суммарных ксилолов. Основными продуктами экстракции при риформировании фракций 62-105°C, 105-140°C являются соответственно бензол, толуол и суммарные ксилолы. Бензол и толуол поступают в товарно-сырьевой цех, а суммарные ксилолы поступают на установку о-п-ксилолов. Процессы изомеризации и разделения смесей ароматических углеводородов C<sub>8</sub> предназначены для получения индивидуальных изомеров, преимущественно п- и о-ксилола, используемых для производства полиэфирных смол, волокон, лаков, пластификаторов и других синтетических продуктов. Фракция НК-62°C (головка стабилизации) поступает на установку Л-35-11/300 – изомеризация легких бензиновых фракций. В состав установки входит блок гидроочистки и блок изомеризации, установка предназначена для получения высокооктановых компонентов автомобильных и авиационных бензинов.

Фракции 105-140°C, 140-180°C с установки первичной переработки нефти и 85-105°C, 124-180°C с блока разделения бензинов подаются на установки Л-35-11/600, ЛЧ-35-11/1000, а фракция 105-124°C на установку ЛЧ-35-11/600 – установки каталитического риформинга.

При переработке широких бензиновых фракций с получением компонента автобензина получают катализаты с октановым числом 75-88, 80-100 пунктов с содержанием ароматических углеводородов 40-75%. На НПЗ получают бензины: А-96, А-93, А-92, А-76.

На установки гидроочисток в качестве сырья поступает широкая фракция 180-360°C, компонент дизельного топлива «зимнего», компонент дизельного топлива «летнего», керосиновая фракция 180-240°C, атмосферный газойль 180-350°C. После гидроочистки получают малосернистое дизельное топливо с содержанием серы не выше 0,2% массовых.

Гидроочищенная фракция 200-310°С используется как сырье для установок «Парекс», где выделяют парафин одним из способов обезмасливания. Полученный парафин подвергают очистке. Полученные парафины применяются в качестве сырья нефтехимической промышленности (при производстве моющих средств). Фракция 180-350°С (атмосферный газойль) используется как компонент дизельных топлив, как компонент товарных мазутов и топлива технологического экспортного (ТТЭ), как сырье установки гидроочистки дизельных топлив. Мазут прямогонной фракции 360°С и выше и вакуумный газойль используются как компоненты при приготовлении мазута флотского марки Ф-5, топочного марки М-100, ТТЭ и полугудрона.

Гудрон (остаток вакуумной перегонки мазута) поступает на битумные установки. Битумы – смесь высокомолекулярных углеводородов и смолистоасфальтовых веществ – изготавливают из окисленных продуктов прямой перегонки нефти и окисленных и не окисленных продуктов.

Сероводород с установок гидроочисток является сырьем для установки по производству элементарной серы и установок по производству серной кислоты (УПСК). На УПСК вырабатывается серная кислота и олеум.

Замкнутость производственного цикла обеспечивается функционированием товарно-сырьевого цеха.

ООО «КИНЕФ» относится к наиболее фондо- и энергоемким предприятиям оснащенным современными крупно-тоннажными установками и, поэтому, для бесперебойной работы в своем составе имеет следующие обеспечивающие и вспомогательные подразделения:

1. Цех КИП и Автоматики;
2. Цех водоснабжения и канализации;
3. Цех теплоснабжения и межцеховых коммуникаций;
4. Электроцех;
5. Транспортный цех;
6. Цех связи;

7. Хозяйственный цех;
8. Лаборатория метрологии;
9. Склады и базы оборудования;
10. Ремонтно-механический завод.

В экономическом сотрудничестве с Киришинефтеоргсинтезом заинтересованы все крупные субъекты хозяйствования, стремящиеся активно действовать на рынке нефтепродуктов Северо – Запада России.

## **2.2 Характеристика затрат на производство по установке ЛЧ-35-11/1000**

Товарная продукция нефтеперерабатывающих предприятий получается путем переработки сырья в ряде последовательных технологических процессов. Затраты на производство отражаются в себестоимости продукции, которая составляется по каждой технологической установке. Постоянное снижение себестоимости продукции способствует достижению наибольших результатов по выпуску продукции при наименьших затратах материально-технических и трудовых ресурсов.

С увеличением масштабов производства снижение себестоимости продукции приобретает все большее значение, так как при этом возрастает экономия от каждого процента снижения себестоимости.

Затраты, формирующие себестоимость продукции, можно сгруппировать по элементам затрат и статьям калькуляции.

В себестоимости производства нефтепродуктов наибольший удельный вес занимает сырье. В процессе первичной переработки нефти стоимость сырья в себестоимости может составлять до 98,5%, во вторичных процессах удельный вес стоимости сырья снижается, но возрастает удельный вес стоимости реагентов, катализаторов и энергетических затрат.

Для рассматриваемой установки структура затрат на производство по данным за 2006 год приведена в таблице 2.1

Таблица 2.1 - Удельный вес затрат в структуре себестоимости выработанной продукции

| Наименование статей расхода                             | Удельный вес,<br>% к итогу |
|---------------------------------------------------------|----------------------------|
| Сырье, основные материалы и полуфабрикаты собств. пр-ва | 85,52                      |
| Реагенты                                                | 0,01                       |
| Катализаторы                                            | 0,06                       |
| Топливо и энергия,                                      | 5,91                       |
| в том числе:                                            |                            |
| топливо                                                 |                            |
| электроэнергия                                          |                            |
| пар                                                     |                            |
| вода                                                    |                            |
| сжатый воздух                                           |                            |
| азот                                                    |                            |
| Зарплата основных произв. рабочих                       | 0,13                       |
| Отчисления на соцстрахование                            | 0,3                        |
| Содержание и эксплуатация оборудования,                 | 0,63                       |
| Внутризаводская перекачка                               | 0,39                       |
| Цеховые расходы                                         | 0,06                       |
| Общезаводские расходы                                   | 2,65                       |
| Попутная продукция (искл.)                              | 4,61                       |
| Производственная себестоимость выработанной продукции   | 100                        |

Как видно из таблицы 2.1 удельный вес стоимости сырья в структуре затрат на производство составляет 85,52% (без исключения попутной продукции). Данные таблицы 2.1 получены по итоговой калькуляции себестоимости выработанной продукции установки ЛЧ-35-11/1000 за 2006 год при объеме переработанного сырья 931 470 тонны получено 838 310 тонн основной продукции.

## **2.3 Физико-химические закономерности превращения углеводородов на Pt-катализаторах**

Основой построения кинетических уравнений, описывающих превращение смесей углеводородов в процессах нефтепереработки, служат схема превращения и закон действующих масс (поверхностей). Выбор списка веществ и схемы превращений обуславливает количество дифференциальных уравнений в системах, а закон — количество кинетических параметров и вид уравнений. Попытки использовать для описания кинетики превращения углеводородов на Pt-катализаторах индивидуальные углеводороды и детальный механизм не привели к успеху, также как и попытки максимально упростить механизм и сократить список веществ. Модели риформинга, основанные на этом, не нашли практического применения [21, 23, 24, 27-29].

При формировании математических моделей химических превращений в смесях сложного состава возникает необходимость записи уравнений и определения параметров в соответствии с закономерностями, которые существенно упрощают алгоритмизацию моделирования процессов превращения сложных углеводородных смесей. В работах по моделированию многокомпонентных процессов использовано распределение параметров по числу атомов углерода в молекуле углеводорода, причем изомеры-гомологи объединяются в псевдокомпоненты [29, 45]. Такое упрощение не вполне оправданно даже в тех случаях, когда нет необходимости в информации об индивидуальных компонентах. Несмотря на то, что физико-химические свойства гомологов с ростом цепи меняются монотонно, реакционные способности определяются как строением молекулы, так и свойствами катализатора. Однако любое упорядочение позволяет не только компактно записать математическую модель, но и оценить параметры.

### **2.3.1 Основные реакции карбоний-ионов на Pt-катализаторах**

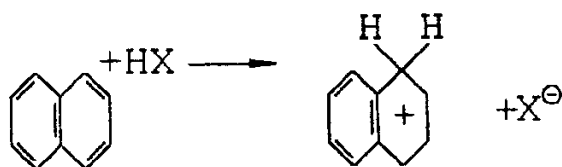
Реакции крекинга, катализируемые кислотными поверхностями, протекают с образованием карбоний-ионов на поверхности в качестве

промежуточные частиц. Карбоний-ионы можно представить как органические катионы с зарядом, в большей или меньшей степени ассоциированным с углеродным атомом [46, 47].

Карбкатионы образуются по реакциям, которые могут быть объединены в следующие основные группы:

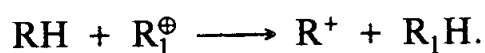
- присоединение катиона к ненасыщенной молекуле;
- присоединение протона к насыщенной молекуле;
- отрыв электрона от нейтральной молекулы;
- гетеролитическое расщепление нейтральной молекулы.

**Присоединение катиона к ненасыщенной молекуле** приводит к протонированию ароматических углеводородов в присутствии сильных кислот:



**Присоединение протона к насыщенной молекуле** при крекинге алканов включает протонирование алкана, сопровождаемое протолитическим крекингом или дегидрированием молекулы. Если катализатор содержит протоны, способные взаимодействовать с алканами, возможно протекание двух реакций: образование водорода путем отрыва гидрид-иона и протолитического крекинга.

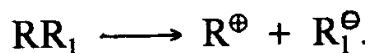
**Отрыв электрона от нейтральной молекулы** протекает на центрах Льюиса с отщеплением гидрид-иона и образованием карбкатиона:



Эти реакции, особенно инициированные центрами Льюиса, играют важную роль на начальных стадиях процесса.

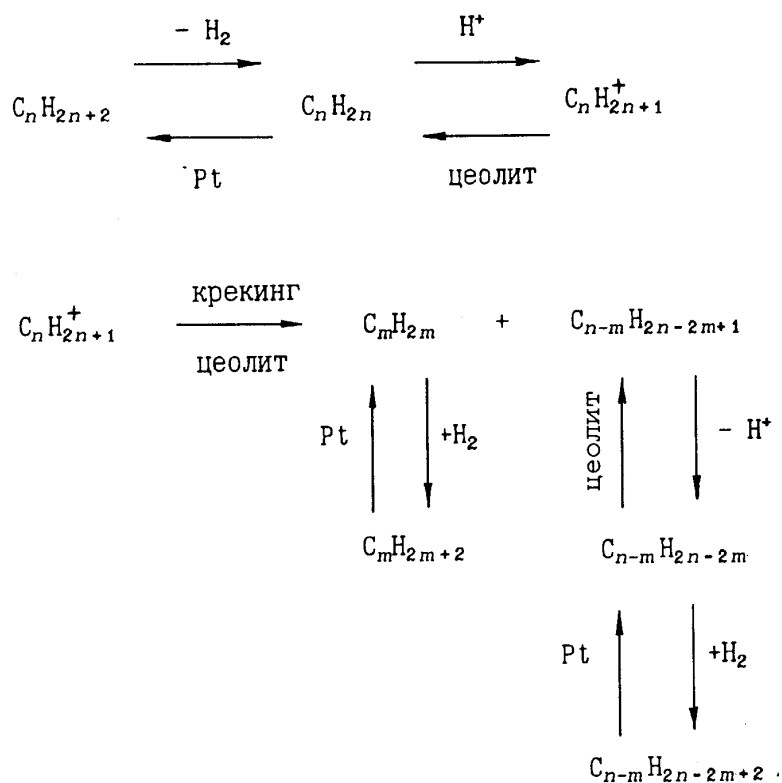
**Гетеролитическое расщепление нейтральной молекулы** включает ее разрыв на два противоположно заряженных фрагмента. Если разрыв

происходит с разрушением только ковалентной связи, образуются два свободных радикала, не имеющих заряда. Если же один из фрагментов при разрыве захватывает два электрона, образующиеся частицы приобретают заряд и составляют ионную пару:



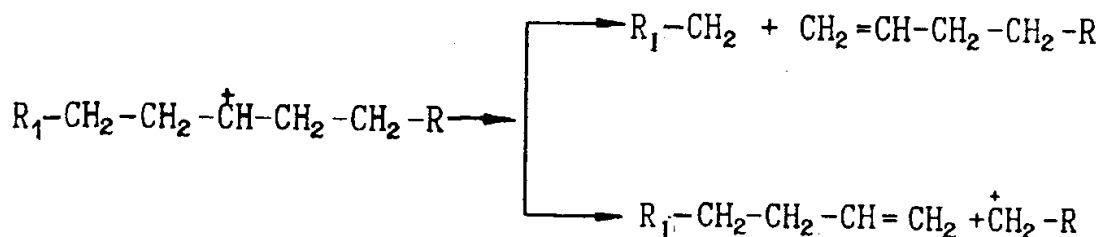
Независимо от способа образования карбкатиона после его возникновения возможны следующие превращения: изомеризация заряда, скелетная изомеризация, перенос гидрид-иона, перенос алкильной группы, образование и разрыв углерод-углеродных связей. Для каждого карбкатиона вероятность указанных реакций различна.

Из-за селективности цеолита можно поставить на первое место реакции крекинга и гидрирования-дегидрирования нормальных парафиновых углеводородов. Для объяснения механизма реакций на бифункциональных катализаторах постулируется, что процессы гидрирования-дегидрирования протекают на металлической фазе, а процессы крекинга карбониево-ионного типа — на цеолите. Схематически процесс гидрокрекинга можно изобразить следующим образом:



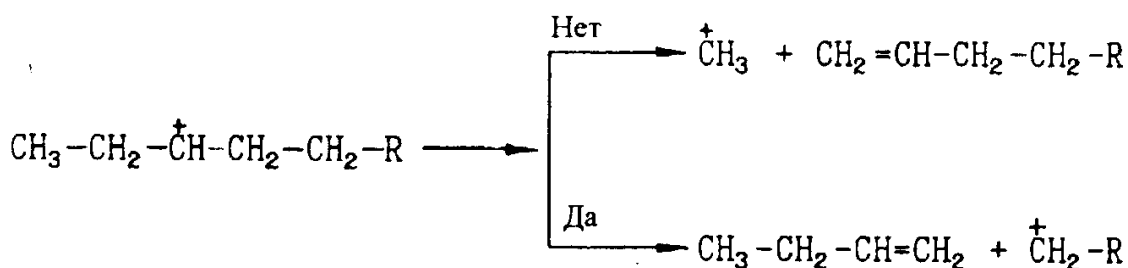
Наиболее характерные особенности этих превращений:

1. Разрываемая связь находится в  $\beta$ -положении к атому углерода, несущему заряд:

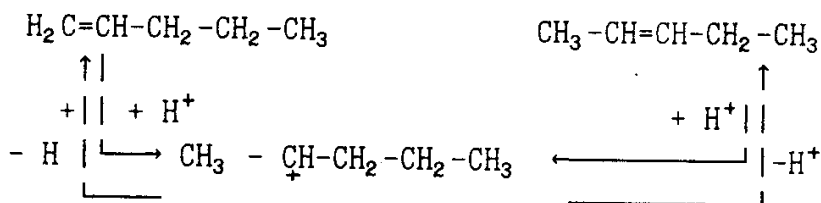


2. Образующиеся олефины содержат двойную связь у первого углеродного атома и переходят в газовую фазу. На поверхности катализатора остается карбениевый ион с меньшим числом атомов.

3. Крекинг протекает таким образом, что образуется наиболее стабильный из двух возможных карбониевый ион:

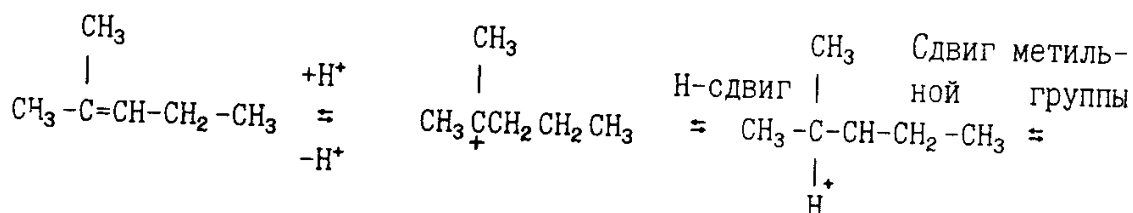


4. Образовавшийся карбениевый ион может изомеризоваться в более стабильную конфигурацию либо снова крекироваться. Важной реакцией карбоний-ионов является перегруппировка путем сдвига атома водорода и атома углерода. В первом случае происходит изомеризация с переносом двойной связи в олефине [24, 46]:

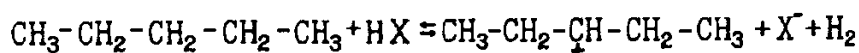


Следующая перегруппировка скелета происходит в результате сдвига метильной группы:

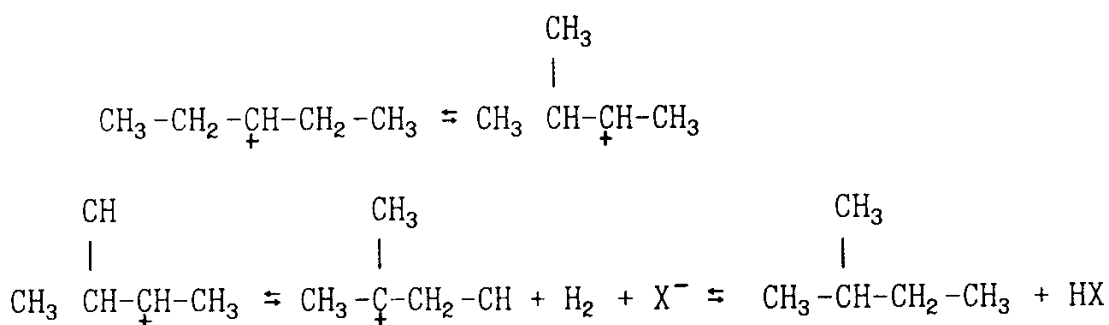




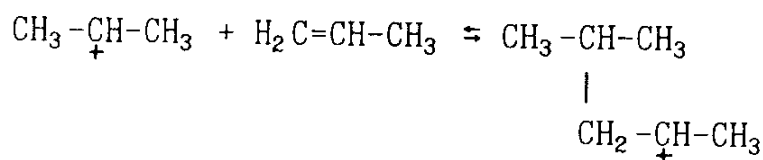
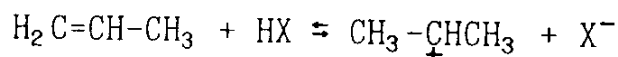
Изомеризация насыщенных углеводородов также протекает через промежуточные карбоний-ионы, но при этом на первой стадии необходим отрыв гидрид-иона, как показано ниже, для н-пентана:



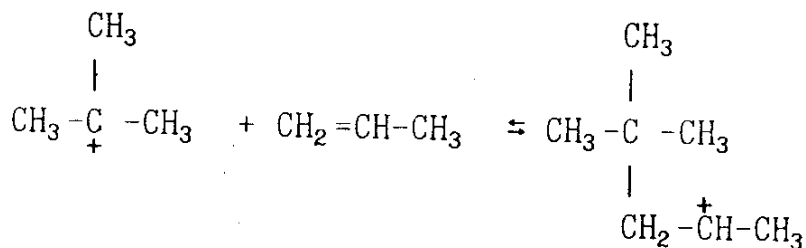
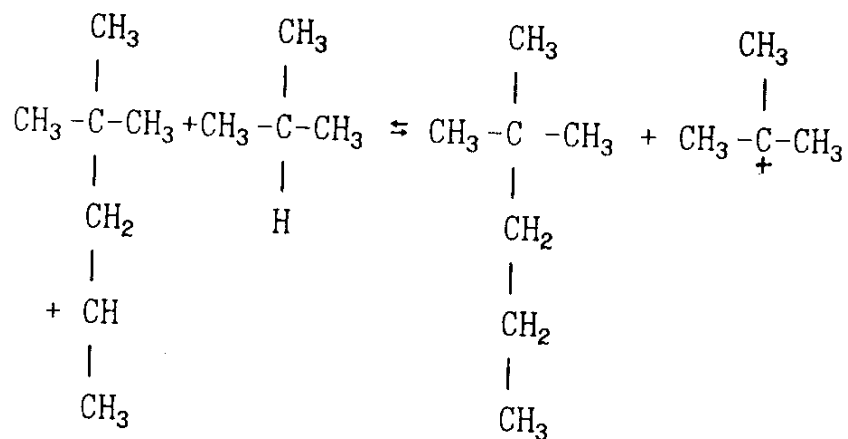
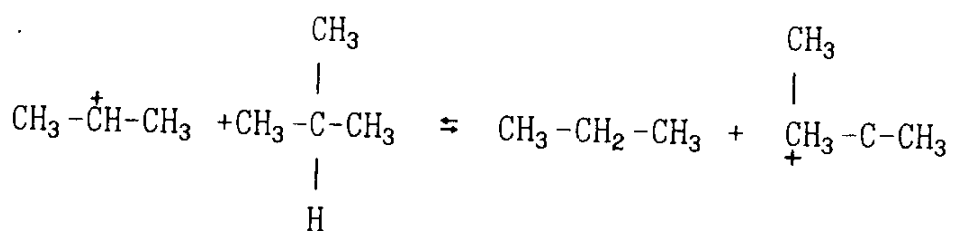
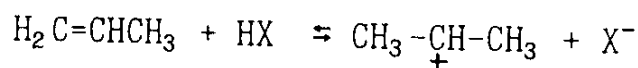
Таким образом, изомеризация парафинового углеводорода может протекать как цепная реакция, причем каждый раз будет изомеризоваться большее количество молекул н-пентана.



Карбоний-ионы также являются промежуточными частицами в реакциях, ведущих к образованию и расщеплению связей С—С. Полимеризацию олефинов на кислотных центрах можно представить следующим образом:

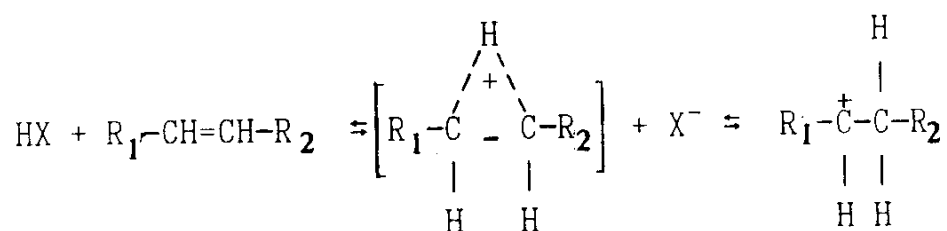


Образование связи С—С характерно не только для полимеризации, но и для промышленно важного процесса алкилирования. Реакция включает перенос гидрид-иона и цепную реакцию:



В данном случае *трет*-бутильный карбоний-ион выступает как носитель цепи. Процесс приводит к образованию разветвленных гептанов с высоким выходом при условии, что полимеризация подавляется в результате использования высоких отношений изобутан/олефин. Первичным продуктом является, однако, 2,4-диметилпентан. Этот факт указывает на то, что заключительной реакции предшествует значительная изомеризация.

Из анализа основных механизмов реакций карбоний-ионов следует, что протонирование олефина или ароматического углеводорода может приводить к образованию С—Н-связи. После этого остается положительный заряд на втором атоме углерода, у которого первоначально была двойная связь. Такое взаимодействие можно представить следующей схемой:



Карбоний-ион, полученный в данной реакции, часто называют классическим, что соответствует трехвалентному состоянию атома углерода, несущего положительный заряд (рис. 2.2).

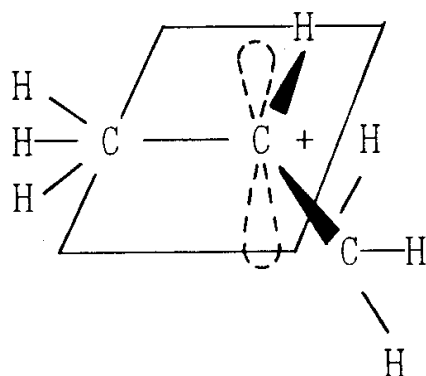
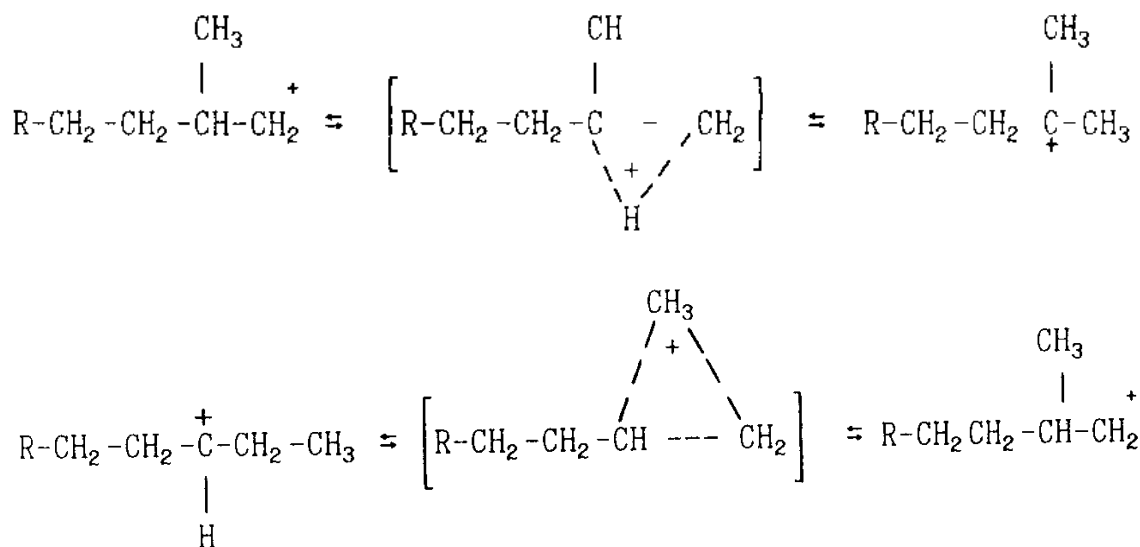


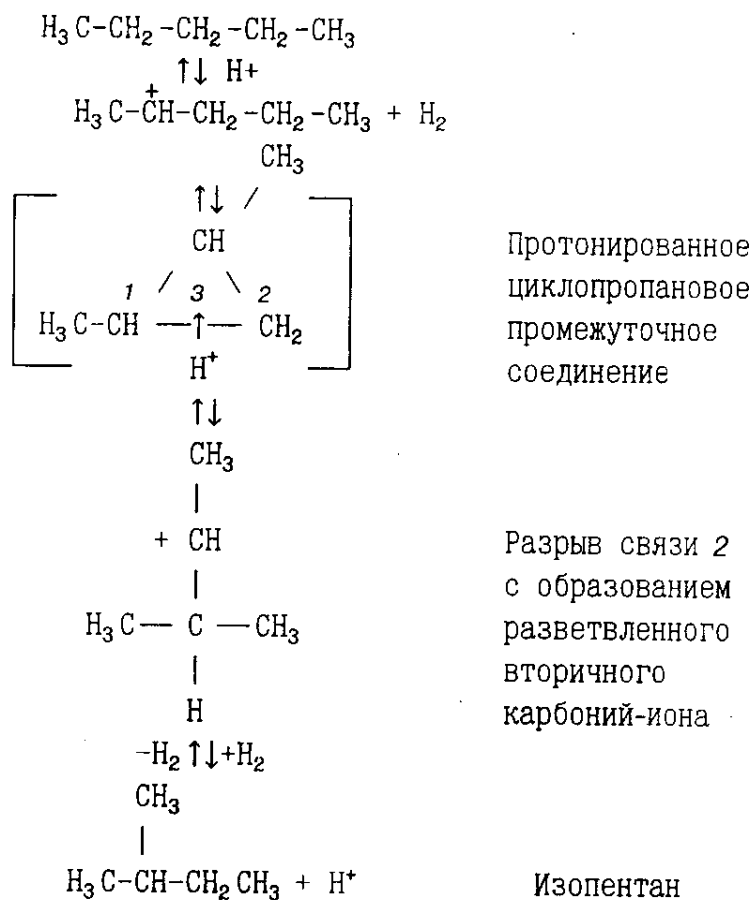
Рис. 2.2. Структура «классического» вторичного пропилкарбониевого иона

Структуру карбоний-иона в переходном состоянии при водородном или алкильном сдвиге предположительно образуют треугольные частицы, представленные ниже:



Механизм, приведенный ниже, легко объясняет быструю изомеризацию н-пентана при медленной изомеризации н-бутана. Группа  $\text{CH-CH}_3$  вращается, а затем замыкается с образованием протонированного циклопропанового

кольца. Разрыв связи протонированного циклопропанового кольца приводит к образованию вторичного карбоний-иона и скелетной изомеризации.



Протонированное  
циклопропановое  
промежуточное  
соединение

Разрыв связи 2  
с образованием  
разветвленного  
вторичного  
карбоний-иона

Изопентан

Завершается изомеризация отрывом гидрид-иона, при этом карбоний-ион превращается в парафин. Карбоний-ион, будучи образованным в результате изомеризации, обычно представляет собой относительно стабильный третичный карбоний-ион. Обмен гидрид-иона между неизомеризованным углеводородом (у которого нет третичных атомов углерода) и карбоний-ионом энергетически неблагоприятен и протекает медленно. Для увеличения скорости изомеризации полезно работать при повышенном давлении  $\text{H}_2$ . Однако слишком высокое парциальное давление  $\text{H}_2$  ведет к конверсии карбоний-иона до его изомеризации.

Механизмы образования пяти- и шестичленных циклов различны, они отличаются не только характером поверхностных промежуточных соединений, но и стадиями замыкания циклов. Промежуточные поверхностные соединения, через которые проходит образование бензола,

должны содержать больше насыщенных связей, чем промежуточные соединения, характерные для  $C_5$ -циклизации.

Возможны следующие механизмы циклизации различных соединений [26, 33, 40, 49]:

1) консекутивная  $C_6$ -дегидроциклизация (ароматизация) путем последовательного отщепления атомов водорода от молекулы алкана [11, 13, 15, 21, 50, 51];

2) "прямая"  $C_6$ -циклизация, в ходе которой алканы превращаются в циклогексаны. Предполагается, что такая реакция протекает на невосстановленных поверхностных платиновых комплексах;

3) прямая ("гидрогенизационная")  $C_5$ -циклизация алканов до насыщенных цикlopентановых углеводородов [11, 13, 52];

4) дегидрогенизационная  $C_5$ -циклизация, развивающаяся благодаря алкен-алкильному взаимодействию.

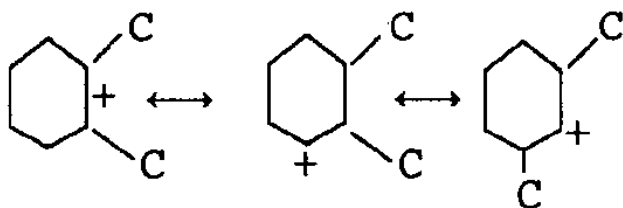
Шестичленные циклы образуются преимущественно путем консекутивной дегидроциклизации, а пятичленные — путем "гидрогенизационной" циклизации. Говорят о существовании поверхностных промежуточных соединений двух типов: одного — для бензола, а другого — для метилциклопентана и изо-гексанов. Образование различных продуктов на одних и тех же центрах маловероятно и, следовательно,  $C_5$ - и  $C_6$ -циклизации протекают в двух термодинамически изолированных системах. По этой причине отношение метилциклопентана к бензолу в продуктах каталитических реакций при заданной температуре выше термодинамического значения. Последнее служит основанием для отдельного рассмотрения в схеме превращений  $C_5$ -и  $C_6$ -циклизаций. Консекутивный механизм лучше всего объясняет особенности ароматизации.

Реакции дегидрирования циклогексановых углеводородов протекают на металлических центрах  $Pt^\circ$ . Дегидрирование пятичленных нафтендов до ароматических термодинамически невозможно, так как при любых температурах свободная энергия соответствующего углеводорода больше,

чем пятичленного нафтенного. Дегидрирование пятичленных нафтенных углеводородов происходит через образование шестичленных циклов. На нанесенном алюмоплатиновом катализаторе превращение колец  $C_5$  в кольца  $C_6$  протекает как в прямом, так и в обратном направлении.



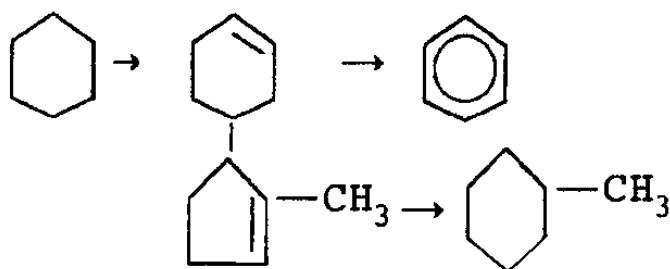
Реакции изомеризации нафтенных протекают по карбокатионному механизму. Промежуточный продукт реакции — циклоолефин, образующийся в результате дегидрирования нафтена на металлическом участке катализатора. Циклоолефин мигрирует на кислотный участок носителя, где превращается в карбкатион. Реакции карбкатиона ведут к образованию изомерного циклоолефина, в результате гидрирования которого на металлическом участке получается углеводород, изомерный исходному. Третичный карбкатион наиболее устойчив и не всегда способен к перегруппировкам, поэтому протеканию перегруппировок может способствовать образование менее устойчивого, но более реакционноспособного вторичного карбкатиона. Исходя из этого перемещение алкильных заместителей в кольцо циклогексана можно представить в следующем виде [11]:



Скорость изомеризации этилциклогексана меньше по сравнению со скоростью изомеризации других шестичленных нафтенных состава  $C_8$ .

Равновесие для реакции изомеризации циклогексана при 460—500 °C целиком сдвинуто в сторону метилциклопентана. С другой стороны, при тех же температурах и парциальном давлении водорода до 2 МПа равновесие для реакции дегидрирования циклогексана также сильно смещено в сторону бензола. В подобных условиях избирательность превращения циклогексана и других шестичленных нафтенных определяется относительными

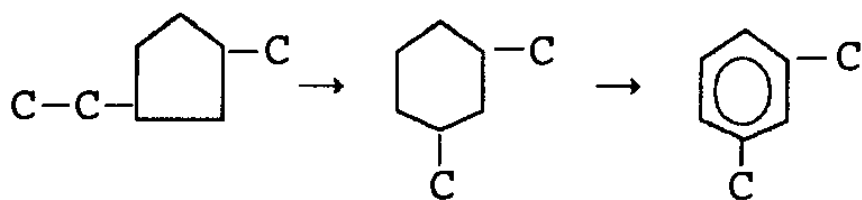
скоростями их дегидрирования и изомеризации. В соответствии с изложенным выше механизмом этих реакций схему превращения циклогексана в бензол и метилциклопентан можно выразить так:



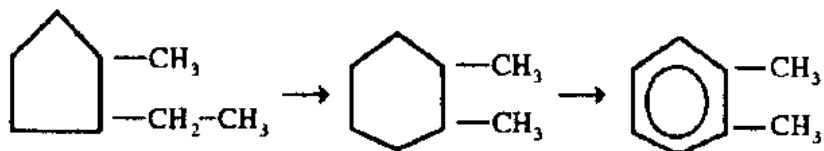
Обычно скорость ароматизации циклогексана на алюмо-платиновом катализаторе значительно больше скорости его изомеризации.

В условиях каталитического риформинга пятичленные нафтенy подвергаются изомеризации и реакциям, приводящим к раскрытию цикlopентанового кольца. Реакции изомеризации могут либо сопровождаться перегруппировкой алкильных заместителей, либо приводить к превращению пятичленных нафтенy в шестичленные.

При осуществлении последней реакции на бифункциональном катализаторе риформинга образующиеся при расширении цикла шестичленные нафтенy подвергаются быстрому дегидрированию в ароматические углеводороды. Цикlopентановое кольцо расширяется преимущественно за счет метиленовой группы:

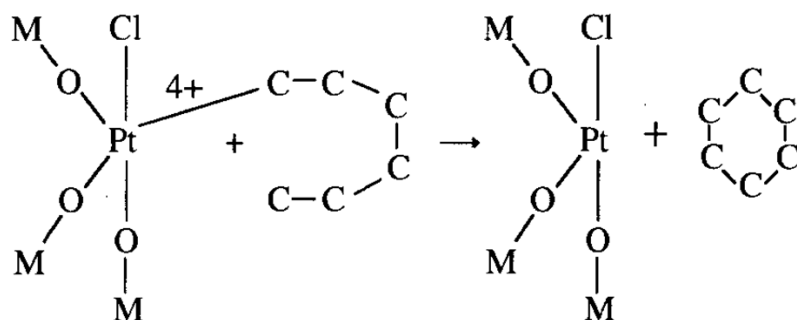
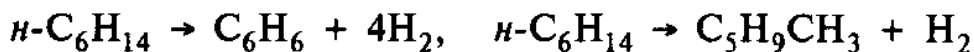


Существует определенная связь между расположением алкильных групп в алкилциклопентанах и получаемых ароматических углеводородах. Так, из 1,3-метилалкилциклопентанов получают главным образом метазамещенные, а из 1,2-метилалкилциклопентанов — ортозамещенные алкилбензолы:



Скорости дегидроизомеризации зависят от характера алкильных групп и их взаимного расположения в алкилциклопентанах.

Дегидроциклизация парафинов ведет к образованию как ароматических углеводородов, так и циклопентанов:



В условиях каталитического риформинга  $\text{C}_5$ -дегидроциклизация способствует превращению парафинов в ароматические углеводороды, так как образующиеся циклопентаны подвергаются дегидроизомеризации.

Реакции гидрогенолиза, как и реакции гидрокрекинга, приводят к превращению парафинов в подобные, но более низкомолекулярные углеводороды. При гидрокрекинге может происходить разрыв любых связей  $\text{C}-\text{C}$  в молекулах гексанов. Содержание  $\text{C}-\text{C}$  в продуктах реакции значительно возрастает с увеличением степени разветвления изомеров гексана. Очевидно, в этой реакции значительную роль играет разрыв связей  $\text{C}-\text{C}$ , расположенных на концах углеродных цепей молекул гексанов.

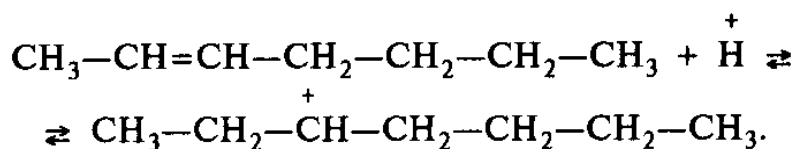
Более избирательно протекают реакции гидрокрекинга изомерных гексанов. Метан образуется в весьма малых количествах и, следовательно, периферийные связи  $\text{C}-\text{C}$  молекул почти не расщепляются.

Изомеризация парафинов на платинооксидных катализаторах протекает по бифункциональному механизму и включает следующие стадии:

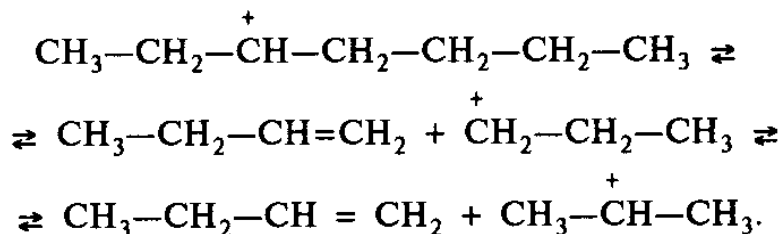
1. Дегидрирование  $n$ -парафина в  $n$ -олефин на металлических центрах катализатора.

2. Адсорбция  $n$ -олефина на кислотных центрах катализатора с образованием вторичного карбкатиона:

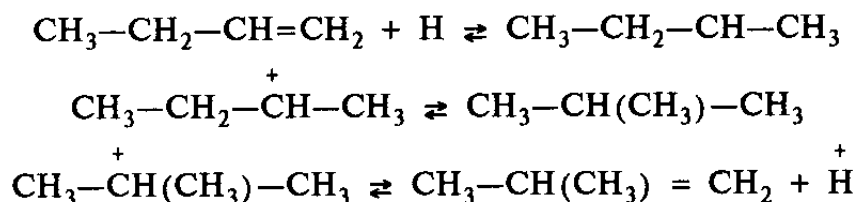




3. Превращение вторичного карбкатиона в более стабильный, третичный, либо крекинг с образованием меньшего карбония и олефина:



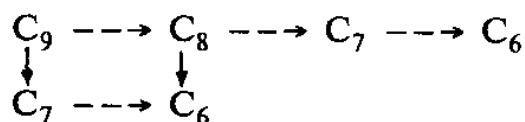
4. Изомеризация *n*-олефина в изоолефин:



5. Гидрирование образовавшихся олефинов:

Суммарная реакция: *n*-П ↔ *изо*-П

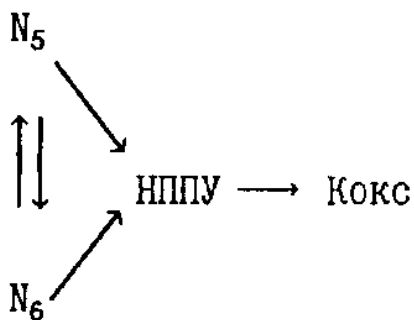
Ароматические углеводороды подвергаются изомеризации на бифункциональных катализаторах. Изомеризация ксилолов включает такие стадии: гидрирование в соответствующий шестичленный циклоолефин, изомеризация циклоолефина по карб-катионному механизму и дегидрирование образовавшегося углеводорода в другой изомер ксилола. Схему реакций гидродеалкилирования, приводящих к образованию низкомолекулярных ароматических углеводородов, можно изобразить следующим образом:



Механизм образования кокса на металлических центрах бифункциональных катализаторов можно представить схемой последовательных реакций: углеводороды → смолы → асфальтены → кокс, где смолы и асфальтены — неопределенные промежуточные продукты

уплотнения (НППУ). Исходными углеводородами для образования НППУ служат ароматические углеводороды и пятичленные нафтенy; НППУ образуется в результате реакций уплотнения, конденсации и по механизму диенового синтеза.

Суммарная реакция:



Таким образом, основные реакции процесса каталитического риформинга можно представить в следующем виде:

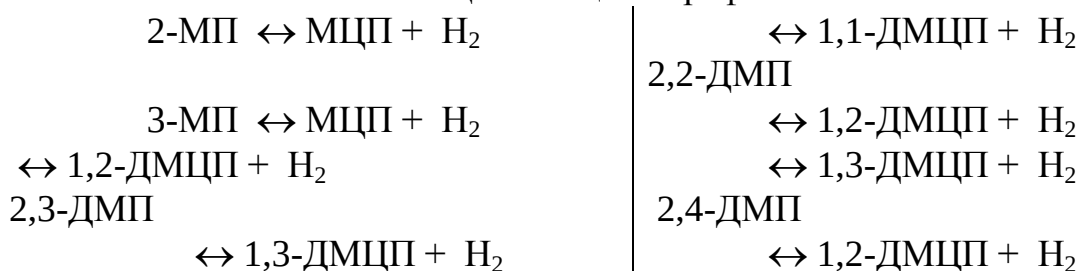
#### Гидрокрекинг парафинов

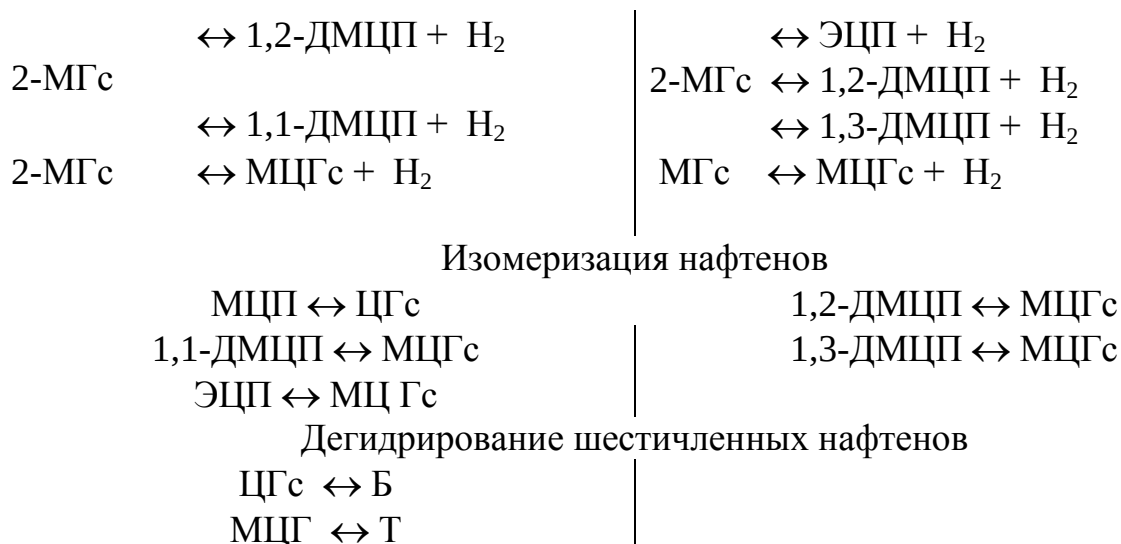


#### Изомеризация парафинов



#### Циклизация парафинов





Здесь *n*-Р — нормальные парафины; *изо*-Р — изопарафины; Н<sub>5</sub> — циклопентановые углеводороды; Н<sub>6</sub> — циклогексановые углеводороды.

Такой уровень детализации формализованного механизма по сравнению с приведенными выше позволяет учесть различие скоростей превращения моно- и дизамещенных алканов.

При заданном уровне детализации изменение концентрации *i*-го компонента в обратимой *j*-й реакции первого порядка может быть записано системой уравнений материального баланса:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_j K_j(x) C_i(x) C_{\text{H}_2}^{l_j} v(x, x'),$$

где *j* = 1, ... , *m* — номер химической реакции; *C<sub>i</sub>(x)* — распределение концентрации углеводородов по числу атомов углерода в молекуле *x*; *v(x, x')* — матрица вероятности разрыва связей в реакциях гидрокрекинга алканов; *l<sub>j</sub>* — порядок реакции по водороду; *t* — время контакта; *K<sub>j</sub>* — константа скорости *j*-ой химической реакции.

Эффективные константы скоростей реакций в уравнениях вычисляются по закону Аррениуса:

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Они различаются знаменателем, отражающим эффект торможения продуктами реакций:

$$K_{изф} = \frac{K_0 e^{\frac{E}{RT}}}{1 + B_{H_2} \cdot P_{H_2} + \sum_i B_i P_i}$$

где  $B_{H_2}$ ,  $P_{H_2}$ ,  $B_i$ ,  $P_i$  коэффициенты адсорбции и парциальные давления углеводородов соответственно.

Оценка значений эффективных параметров выполняется по экспериментальным данным решением обратной кинетической задачи. В последующих рассуждениях имеются в виду эффективные значения констант скоростей реакций, рассчитанные для формализованного механизма протекания химических реакций.

## **2.4 Разработка и применение технологических критериев оценки активности и стабильности Pt-катализаторов риформинга бензинов методом математического моделирования**

В современных условиях создание новых химико-технологических процессов и эксплуатация действующих производств стратегически должны выполняться с использованием стратегии системного анализа и применением метода математического моделирования на основе экспериментальных данных с лабораторных и промышленных установок. При этом следует отметить, что экспериментальные данные становятся объективными знаниями только в том случае, если они обработаны на математической модели. Только после этого возможен системный анализ и прогнозирование нестационарного каталитического процесса в реакторе с целью дальнейшего совершенствования реакторного блока и технологии установки, завода, объединения в целом. Как следствие, в практике проектирования реакторов для каталитических процессов и других эндотермических процессов имели место ошибки по причине отсутствия математических моделей, а значит и системности знаний. Так, все отечественные и зарубежные реакторы радиального типа для процесса каталитического риформинга бензинов были спроектированы с направлением газосырьевого потока от периферии к центру. И только с использованием метода математического моделирования

представилась возможность выполнить системный анализ эффективности изменения направления движения на противоположное. Аналогично имели место ошибки при выборе каталитической системы, загружаемой в реакторы риформинга без учета специфики технологии и состава перерабатываемого сырья. В то время как очевидно, что каждый катализатор эффективен в определенном интервале технологических режимов по температуре и давлению, скорости подачи сырья и кратности циркуляции ВСГ, а также по содержанию хлора и воды - как астехиометрических компонентов. За пределами этого интервала эффективность снижается, что приводит к уменьшению глубины риформирования.

Особо следует отметить, что сочетание метода математического моделирования и экспериментальных исследований наиболее эффективно для нестационарных каталитических процессов, так как этот катализ занимает определяющее место в нефтегазохимической промышленности. При этом очевидно, что в промышленном катализе естественным критерием стабильности является срок службы контакта. Однако при исследовании катализаторов в лабораторных условиях этот критерий практически не может быть оценен. Поэтому применяют косвенные характеристики, такие как:

- скорость подъем температуры для компенсации снижения активности;
- уровень стационарной (оптимальной активности);
- количество регенераций, выдерживаемое катализатором.

Эти критерии в совокупности позволяют дать оценку катализатора в стационарных условиях работы. В то же время для решения любой многокритериальной задачи необходимо определить обобщенный критерий эффективности, который отражает влияние технологических условий, объема и состава перерабатываемого сырья.

Ранее было показано [9], что расчетный показатель текущей активности является объективным критерием работы, как реакторного блока. При этом текущая активность определяется как отношение:

$$Akt = \frac{100 - dT}{100},$$

где  $dT$  – изменение температуры, компенсирующее изменение активности, 100 – температурный интервал процесса.

Наиболее сложной задачей является выбор критерия эффективности процесса риформинга в условиях непрерывной дезактивации эксплуатируемого платинового контакта. Основной причиной дезактивации катализаторов нефтепереработки и нефтехимии в значительной степени является образование кокса. Все реакции коксообразования делятся на две группы. К первой, основной группе относятся реакции полимеризации и конденсации, т. е. реакции уплотнения. Эти реакции приводят к образованию высокомолекулярных продуктов уплотнения. Ко второй группе относятся реакции, сопутствующие полимеризации и конденсации, т. е. дегидрирование (образование олефинов), гидрокрекинг и дегидроциклизация (рис. 2.1).



Рисунок 2.1. Реакции уплотнения на Pt-катализаторах риформинга бензинов

В целом, классификация процессов дезактивации и причин ее вызывающих имеет иерархическую структуру (рис. 2.2).



Рисунок 2.2 Иерархическая структура процессов дезактивации катализатора.

Первый, основной уровень этой структуры, определяется отклонением «текущей» активности от «оптимальной». В соответствие с этим, все причины изменения активности на соответствующем уровне разделены на две группы. В первую группу отнесены изменения технологического режима (температура, давление, скорость подачи сырья, кратность циркуляции газа). Во вторую группу отнесены изменения активной поверхности катализатора, которые определяют изменения «текущей» активности катализатора за счет изменения скорости образования целевого продукта вследствие отравления, блокировки или термической дезактивации. Все последующие уровни характеризуют взаимосвязь признаков и причин отклонений.

Такая классификация позволяет раскрыть многообразие причин дезактивации, выполнить системный анализ физико-химических закономерностей взаимосвязанных явлений, приводящих к изменению активности, устранение которых позволяет продлить срок службы катализатора.

В качестве основного критерия при оценке эффективности работы катализатора системой контроля нами предложено использовать оптимальную активность, которая рассчитывается из условия равновесия реакций коксообразования ( $r_C$ ) и саморегенерации или гидрирования промежуточных продуктов уплотнения ( $r_R$ ), протекающих на Pt-центрах в избытке водорода (рис. 2.3)

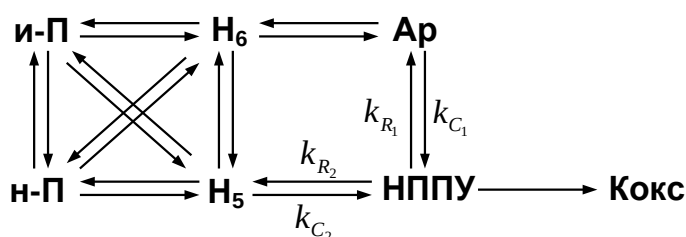


Рисунок 2.3 – Схема превращения углеводородов на поверхности Pt-катализаторов

Зависимость активности катализатора от концентрации кокса на его поверхности определяется консекутивным механизмом (последовательное образование), согласно которому скорость образования углеродистых отложений уменьшается по мере их накопления.

Обратимость реакций коксообразования определяет существование оптимальной активности катализатора, которая снижается по мере накопления кокса на катализаторе. Кокс с низким отношением С/Н (аморфный кокс) в среде водорода на Pt-центрах гидрируется. Накопление такого вида кокса не происходит при значении  $a = a_{\text{опт}}$ , когда скорости полимеризации и гидрирования равны ( $r_C = r_R$ ). При этом концентрация обратимого кокса равна  $C_{\text{обр}}$ . При повышении температуры или снижении нагрузки по сырью возрастает активность катализатора и равновесие сдвигается в сторону образования кокса графитообразной структуры. Графитообразный кокс при высоком отношении С/Н может быть удален только при регенерации.

Таким образом, уровень стационарной активности катализатора  $a_{\text{опт}}$  определяется общим количеством и структурой коксовых отложений на поверхности катализатора и соответствует условию равновесия реакций коксообразования и гидрирования, являясь по физико-химической сущности



объективным критерием для оценки потенциала Pt-контактов в условиях нестационарной кинетики риформинга углеводородного сырья.

На рис. 2.4 приведена зависимость накопления кокса на катализаторе в последней ступени риформирования на установке ЛГ-35-8/300Б при работе на оптимальной активности (кривая 2) и реальный режим (кривая 1). Работа на оптимальной активности позволяет снизить коксообразование.

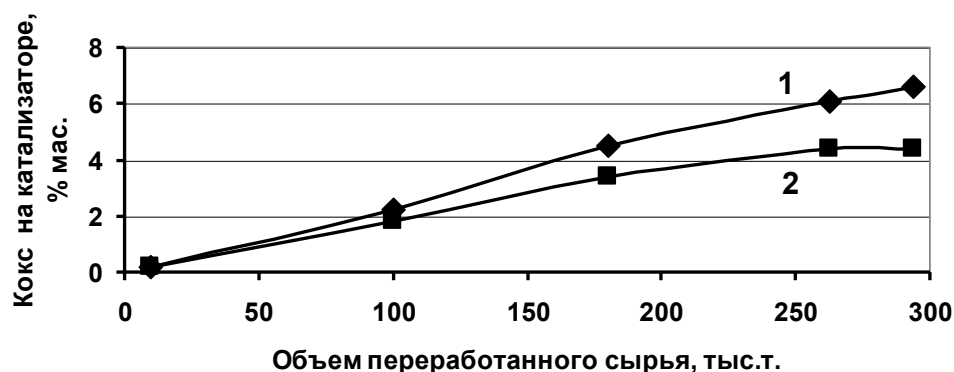


Рисунок 2.4 – Зависимость накопления кокса от объема переработанного сырья

Величина оптимальной активности и другие критерии использованы нами при разработке технологической компьютерной моделирующей системы контроля и прогноза работы Pt-катализаторов, реализованной в ансамбле с программным комплексом - единой тематической витриной данных), которая представляет пользователю удобный графический интерфейс доступа к данным существующего заводского лабораторного и технологического контроля.

В настоящее время существует несколько компьютерных моделирующих систем, предназначенных для сопровождения процесса каталитического риформинга. Среди них можно выделить систему PIMS (Planning Industry Modelling System), разработанную инженеринговой компанией «Бектел», систему REF-SIM, разработанную фирмой «ПРОФИМАТИКС» и недавней разработкой белорусской фирмы «БЕЛРИФ» – моделирующим стендом оператора установки каталитического риформинга (СОКР) [12].

Несмотря на широкое применение данных программ в России и за рубежом, все они имеют общий недостаток, а именно – физико-химические

модели, заложенные в них, не учитывают нестационарности процесса. Так, например, система REF-SIM использует для этой цели алгоритм оптимизатора на основе данных по полному пробегу установки, а моделирующий стенд фирмы «БЕЛРИФ» требует ежемесячной калибровки констант. Такое отсутствие чувствительности к дезактивации катализатора вследствие таких факторов, как закоксовывание катализатора и отравления серой, лишает эти программы прогнозирующей способности.

Основу системы контроля составляет математическая модель, основанная на физико-химических и кинетических закономерностях превращения углеводородов. Она описывает возможные виды реакций, протекающих в условиях каталитического риформинга – дегидрирование нафтенов, дегидроциклизация парафинов, крекинг и гидрогенолиз, изомеризация нафтенов и парафинов, образование непредельных углеводородов, образование кокса на катализаторе (рис. 3.3). При построении модели был применен принцип агрегирования, в результате чего количество реагентов было сокращено до 68 ключевых. Основным критерием при этом был вклад каждого компонента в детонационную стойкость смеси [9].

В настоящее время разработанная технологическая компьютерная система контроля, представляющая собой программный продукт для расчета основных характеристик работы катализатора риформинга, проходит промышленные испытания на установках, напрямую взаимодействуя с общезаводской базой данных АСУТП.

## **2.5 Изменение активности катализаторов риформинга**

В процессе эксплуатации катализатор риформинга изменяет свой состав и свойства вследствие действия сырья и условий процесса, что приводит к постепенному снижению его активности и селективности. Соответственно сроку работы контакта изменяется температура в реакторах, которую для поддержания постоянной активности катализатора повышают по мере его дезактивации.

Активность катализатора определяется отношением наблюдаемой скорости реакции к ее скорости на катализаторе с первоначальной активностью [55]. Бифункциональная природа платиновых катализаторов предопределяет различную степень дезактивации активных центров, обусловленную их гетерогенностью. Кислотность по Бренстеду и Льюису проявляется в присутствии поверхностных ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{Al}^{3+}$ , причем кислотная сила групп  $\text{OH}^-$  значительно увеличивается под действием ионов хлора. Кроме того, введение в реакционную среду атомов хлора приводит к созданию сильных кислотных центров и гетерогенность катализаторов значительно усиливается [56].

При наличии информации о массовой доле платины и оксида алюминия можно рассчитать начальное число реакционных центров металлического компонента, активного в основном по отношению к реакциям дегидрогенизации, гидрогенизации, гидрогенолиза, а также кислотным, которые активны в гидрокрекинге, изомеризации и дегидроциклизации. Число кислотных центров катализатора связывается только с содержанием в твердых образцах хлора:

$$M_C = \text{м.д.м.} [D\{N/A_M\}]$$

$$K_C = \text{м.д.хлор} [D\{N_A/A_K\}]$$

где  $A_M$ ,  $A_K$  — атомная масса платины и хлора;  $D$  — дисперсность катализатора;  $N_A$  — число Авогадро; м.д.м. — массовая доля металла; м.д.хлор — массовая доля Cl.

На поверхности платины существует два типа углеродистых отложений: "обратимая форма кокса", представляющая собой гидрированные поверхностные соединения (отношение  $\text{C/H} = 1,5\text{—}2,0$ ) и кокс графитообразной структуры ( $\text{C/H} \sim 0,2$ ). На оксиде алюминия кокс представляет собой полиароматические соединения ( $\text{C/H} = 0,05\text{—}0,1$ ) [56, 57]. Гетерогенность катализаторов риформинга приводит к неоднородности коксообразования и неравнозначности изменения распределения продуктов риформинга [58, 59].

Дезактивация катализатора во многом зависит от присутствия в системе водорода, роль которого проявляется в изменении количества "обратимого" кокса за счет каталитического гидрирования, в медленном перемещении графитообразного кокса вследствие гидрогазификации, более низком коксообразовании при высоком давлении водорода за счет снижения концентрации предшественников кокса [60].

Уменьшение металлических активных центров способствует увеличению селективности к продуктам гидрокрекинга ( $C_3$ — $C_4$ ).

Образование ароматических углеводородов непосредственно связано с числом активных центров обоих типов. При существенной блокировке металлических центров их выход резко уменьшается, дезактивация кислотных центров снижает активность в реакциях изомеризации пятичленных циклов в шестичленные.

Математическое описание дезактивации обеих каталитических функций должно учитывать различный механизм коксообразования и саморегенерации. В этой связи скорости дезактивации металлических и кислотных центров представляют собой разность скоростей коксообразования и саморегенерации [59, 61, 62]:

$$W_m = e^{-l_m C_k} M_c L_m (M + bK) - K_{m_0} C_{H_2} M_c (1 - L_{mc})$$

$$Wk = e^{-l_k C_k} K_c L_k (M + bK) - K_{k_0} C_{H_2} K_c (1 - L_{mk})$$

где  $e^{-l_m C_k}$ ,  $e^{-l_k C_k}$  — функции дезактивации металлических и кислотных центров;  $C_{H_2}$  — концентрация водорода в системе;  $K_{m_0}$ ,  $K_{k_0}$  — константы скорости обратимости кокса на соответствующих центрах;  $M_c$  — общее количество центров с металлической активностью;  $l_m, l_k$  — параметры дезактивации при относительной доле кокса  $C_k$ ;  $K_c$  — общее количество центров с кислотной активностью (количество атомов хлора);  $L_{mc}$  — относительная доля металлических активных центров в текущий момент времени;  $L_{mk}$  — относительная доля кислотных центров в текущий момент времени (в начальный момент  $L_{mc} + L_{mk} = 1$ ).

Реакции простого гидрирования на различных металлах относятся к структурно-нечувствительным, в то время как реакции, сопровождающиеся разрывом связи C—C (например, гидрогенолиз и скелетная изомеризация), — к структурно-чувствительным. Так, удельная каталитическая активность [72] в гидрогенизации ряда соединений не зависит от размера кристаллитов платины в интервале 10—70 Å. Удельная каталитическая активность гидрирования бензола, дегидрогенизации циклогексана не зависит от размера кристаллитов металла.

В противоположность реакциям с участием C—H-связей удельная каталитическая активность гидрогенолиза метилциклопентана понижается на два порядка при увеличении размера кристаллитов в результате термической обработки. Удельная активность изомеризации метилциклопентана и дегидроциклизации гептана также зависит от размера кристаллитов металла [62, 72].

Оценка рядов кристаллитов различных размеров показала [73], что в случае мелких кристаллов  $< 25$  Å преобладает скелетная изомеризация, для которой необходимы сильнокислотные катализаторы или высокие температуры. Так как лимитирующие стадии изомеризации протекают на кислотных центрах катализатора, то скорость реакции в основном определяется кислотностью Бренстеда [74—79].

Гидрокрекинг расщепляет длинноцепочечные парафины с низким октановым числом в короткоцепочечные. Гидрокрекингу, как и изомеризации, способствуют реакции дегидрирования парафинов в олефины, протекающие на металле. Образующиеся олефины гидрируются на металлических центрах катализатора.

С учетом влияния на катализатор реакционной среды общий вид выражения (2.4) не изменяется, но константы имеют иной физический смысл: это не адсорбционные коэффициенты, а совокупности констант скоростей отдельных стадий. Поглощение реагентов каталитической поверхностью, а также изменение структуры и размеров кристаллитов весьма существенно

влияют на адсорбционные свойства металлов. При этом изменяются гидратация кислотных центров, соотношение бренstedовских и льюисовских центров [55]:

$$W_j = R(C_i) \{f(C_i, B_i, K_{0j}, E_j)\} \quad (2.4)$$

В зависимости от природы катализатора, времени его эксплуатации и состава реакционной смеси  $R(C_i)$  может изменяться в широких пределах. Количественное изменение  $R(C_i)$  мало исследовано экспериментально, даже в наиболее изученных Pt-каталитических системах. Кроме того, для выполнения прогнозирующих расчетов необходим закон изменения  $R(C_i)$ . Выяснение кинетических зависимостей при стационарном состоянии катализатора дает представление о механизме реакции, а раскрытие функциональной зависимости  $R(C_i)$  — об изменении состояния катализатора.

Эти два этапа взаимосвязаны, поскольку зависимость дает более строгую базу для уточнения механизма реакций, знание которой, в свою очередь, помогает изучению изменения стационарного состояния катализатора. Изменение адсорбционных свойств катализатора приводит к следующей интегральной форме [55, 57]:

$$W = \int_s^s K_s f(C_i, b_{is}) ds \quad (2.5)$$

Различные состояния катализатора характеризуются изменением общего числа активных центров  $\Delta F_1$  и изменением отношения кислотной и металлической активностей  $\Delta F_2$ .

$$\Delta F_1 = \{M_{c1} + K_{c1}\} - \{M_c + K_c\} \quad (2.6)$$

$$\Delta F_2 = \{M_c + K_c\} - \{M_{c0}/K_{c0}\} \quad (2.6)$$

В присутствии HCl происходит замещение поверхностных гидроксильных групп на атомы хлора, а молекулы воды приводят к обратному эффекту [80, 81]:

$$K_{01} e^{\left\{ \frac{E_{01} - \alpha \Delta E}{RT} \right\}} C_{HCl} = K_{02} e^{\left\{ \frac{E_{01} + (1 - \alpha \Delta E)}{RT} \right\}} C_{H_2O} \quad (2.8)$$

где  $a$  — коэффициент в уравнении Бренстеда—Поляни—Семенова, связывающий изменение энергии активации с изменением свободной энергии ( $0 < a < 1$ ) и зависящий от химического состава катализатора [55]. Из условия равенства констант скоростей реакций (4.8) следует

$$\Delta F = RT \ln \left\{ \frac{C_{HCl}^0 C_{H_2O}}{C_{HCl} C_{H_2O}^0} \right\} \quad (2.9)$$

Если предположить, что

$$\left\{ \frac{C_{HCl}}{C_{HCl}^0} \right\} = \left\{ \frac{C_{H_2O}}{C_{H_2O}^0} \right\} \quad (2.10)$$

то

$$\Delta F = RT \ln N \quad (2.11)$$

Тогда

$$\frac{K_j}{K_j^0} = e^{\left\{ \pm \frac{\alpha}{RT} (\Delta F_1) \right\}} \quad (2.12)$$

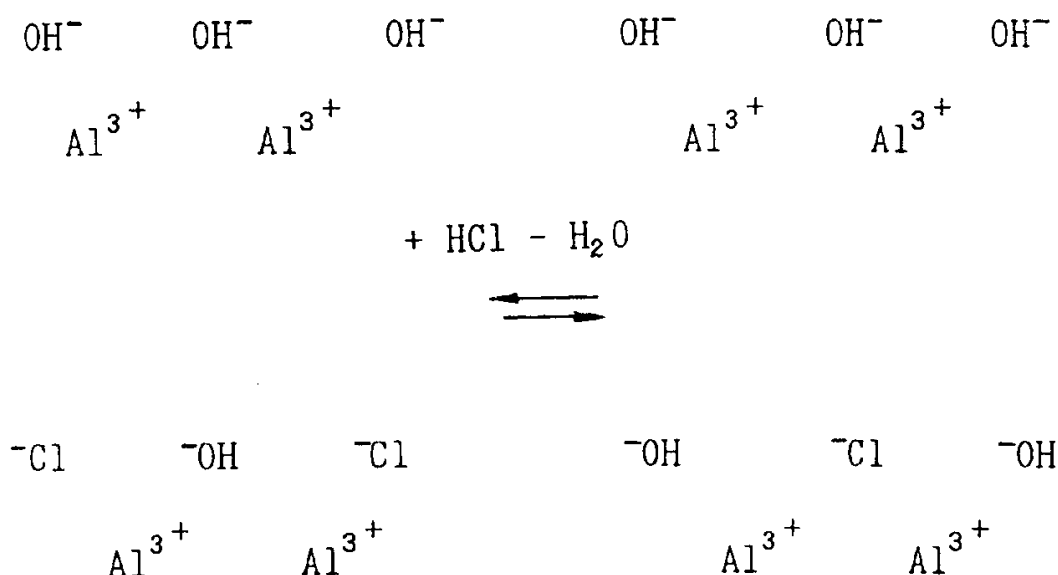
$$\frac{K_j}{K_j^0} = \left\{ \frac{N}{N_0} \right\}^{\pm \alpha} \quad (2.13)$$

При этом кажущаяся энергия активации изменяется по следующей зависимости:

$$\Delta E = \Delta F = RT \ln N \quad (2.14)$$

Кислотность катализатора повышается при замене поверхностных гидроксильных групп оксида алюминия на хлор.

Появление соседних атомов хлора нарушает электронную симметрию и вызывает отток электронов от атомной связи с гидроксильной группой, что увеличивает подвижность атомов водорода и кислотность бренстедовских центров [58, 61, 63]. Ниже приведена схема реакции замещения гидроксильных групп на атомы хлора при дегидратации поверхности.



Таким образом в качестве кислотного промотора в используется только Cl (0,8—1,1 %), который образует кислотные активные центры на поверхности катализатора.

Каталитическая активность восстанавливается путем периодических регенераций. Однако некоторые изменения в составе катализатора становятся частично или полностью необратимыми, а со временем столь значительными, что дальнейшее его использование экономически невыгодно, и он заменяется свежим.

Создание высокоэффективных контактов риформинга включает проблему обеспечения их длительной и стабильной работы, особенно если принимать во внимание высокую стоимость одного, пока незаменимого, компонента — платины. В этой связи большую важность приобретает выяснение основных причин дезактивации катализаторов при эксплуатации. Рассмотрим воздействие на катализатор подробнее.

## 2.6 Закоксовывание

При осуществлении реакций углеводородов на кислотных катализаторах образуется углеродистый материал, называемый коксом, который не десорбируется с поверхности катализатора. Этот материал имеет атомное отношение углерода к водороду от 0,3 до 1,0 и спектроскопические



характеристики, аналогичные таковым для полициклических ароматических соединений.

Образующийся при риформинге кокс принято подразделять на четыре типа:

- «каталитический кокс», который образуется на кислотных катализаторах;
- «дегидрогенизационный кокс» образующийся в результате реакций дегидрирования на металлах, осадившихся из сырья;
- «хемосорбированный кокс», получающийся в результате необратимой хемосорбции высококипящих полициклических аренов и смолисто – асфальтеновых компонентов сырья (то есть связанный непосредственно коксуетостью сырья);
- «десорбируемый кокс», остающийся в порах катализатора в результате неполной десорбции в отпарных зонах реакционных аппаратов.

Изменение активности и многих других свойств катализаторов при их закоксовании обусловлено комплексом причин, изучение которых должно помочь созданию более совершенных катализаторов и процессов.

Дезактивирующая способность кокса неодинакова для разных катализаторов и условий закоксования. Это связано с природой и структурой катализаторов, химическими, фазовыми и морфологическими характеристиками кокса, особенностями взаимодействия кокса с активным компонентом катализатора, способностью кокса блокировать поверхность и пр.

Обычно при закоксовании катализаторов их активность быстро падает под действием первых порций кокса, в последующие же этапы работы падение замедляется. Во многих случаях о причинах и механизмах дезактивации имеется лишь самое общее представление. Это существенно затрудняет работы по созданию более устойчивых к такому отравлению,

высокоизбирательных и долговечных катализаторов и выработке приемов для снижения вредного действия коксовых отложений.

Более того, казалось бы, очевидное представление о том, что закоксование катализаторов снижает каталитическую активность в основном процессе, в некоторых случаях не подтверждается. Так, наблюдалось увеличение активности в начальный период в процессах дегидроциклизации и ароматизации парафинов, нормального и окислительного дегидрирования, дегидрирование циклогексана и др. В некоторых случаях каталитическая активность не менялась при отложении кокса до 5 – 10 вес. %. Все это существенно усложняет понимание механизмов влияния коксовых отложений на поведение катализаторов. Тем не менее, рассмотрение многочисленных работ в этой области позволяет выделить ряд основных проблем: возможность химической дезактивации (отравления) в результате сильного взаимодействия продуктов уплотнения (кокса) с активными центрами катализатора и физической дезактивации из-за экранирования и блокирования коксом активной поверхности и пор; разрушение катализаторов в процессе закоксования, снижение их активности под влиянием цикличности процессов, изменение активности ввиду проявления каталитической активности отложениями самого кокса и металлов, присутствующих в металлоорганических соединениях нефти, и т. д. [9].

## **2.7 Физическая дезактивация**

Физическая дезактивация катализаторов, т. е. экранирование коксом их активной поверхности, определяется многими факторами. Основными из них являются морфологические характеристики кокса и места его отложения. В свою очередь эти факторы есть функции многих характеристик катализаторов, природы сырья и условий проведения процесса.

Вопрос блокирования сильно усложняется из-за сложной пористой структуры и развитой внутренней поверхности катализатора.

Распределение кокса по глубине зерна катализатора должно определяться областью протекания реакции. Если реакция протекает в

кинетической области, следует ожидать наиболее равномерного распределения кокса по всему радиусу и внутренней поверхности зерна катализатора. При переходе из области внутренней в область внешней диффузии выседание кокса перемещается в периферическую зону зерна. В силу этого зона выседания кокса должна зависеть от активности и макроструктуры зерна катализатора. Вместе с тем по мере отложения кокса меняются и сами условия массопереноса, что приводит к изменению условий и мест коксообразования.

Отлагающийся кокс блокирует часть поверхности, вызывая диффузионное торможение основной реакции и снижение общей активности самой реакции.

Ввиду сложной зависимости процесса отложения кокса от многих факторов имеются существенные различия во взглядах на то, как блокируется поверхность. Одни авторы считают, что кокс выделяется равномерно по всей поверхности. Другие занимают противоположную позицию, считая, что кокс откладывается преимущественно на периферийной части зерна и в устьях пор. Очевидно, что в большинстве случаев такие противоречивые утверждения можно объяснить различными условиями проведения опытов.

На характер распределения кокса по зерну катализатора оказывают влияние процессы переноса, зависящие от пористой структуры и каталитической активности катализатора, от природы сырья и условий проведения процесса.

О степени заполнения пор катализатора коксом можно получить представление, если сопоставить объем пор катализатора с объемом образовавшегося в них кокса. Сопоставление показывает, что разные катализаторы в разных процессах и условиях имеют различную степень заполнения пор.

По образному выражению, «пора катализатора является микроскопическим проточным реактором». Максимальное расстояние  $X$ , на которое реакция может проникнуть в пору, определяется уравнением.

$$X = L^{n/2} \sqrt{\frac{rD}{2kC_0^{n-1}}} \quad (1)$$

Для случая кнудсеновской диффузии коэффициент диффузии равен

$$D = (3/2)r\bar{V} \quad (2)$$

Подстановка (2) в (1) приводит к уравнению

$$X = L^{n/2} \sqrt{\frac{\bar{V}}{3rC_0^{n-1}}} \cdot r \quad (3)$$

Здесь  $r$  – радиус поры;  $\bar{V}$  – средняя скорость движения молекул;  $n$  – порядок реакции;  $k$  – константа скорости реакции. Из уравнения (35) видно, что величина  $X$ , а, следовательно, и предельная степень закоксования уменьшаются с увеличением скорости коксообразования  $k$ , концентрации реагента (для  $n > 1$ ) и пропорциональны радиусу пор. Это всесторонне подтверждено экспериментами.

Итак, определение оптимальной структуры катализатора и режима его работы должно производиться с учетом процесса закоксования.[9]

## 2.8 Дезактивации катализатора серой

Изменение селективности процесса происходит при отравлении серой. Сера, будучи каталитическим ядом для реакций дегидрирования, слабо влияет на реакцию изомеризации и гидрокрекинга. Дезактивация есть следствие блокировки активных металлических центров.

Уравнения материального баланса для  $i$ -го углеводорода и серы в грануле катализатора могут иметь вид [72, 92—102, 108 —111]

:

$$D_i \nabla^2 C_i - \varepsilon \frac{dC_i}{dt} - \rho k_i C_i (1 - \psi) = 0$$

$$D_s \nabla^2 C_s - \varepsilon \frac{dC_s}{dt} - \rho k_s C_s (1 - \psi) = 0$$

При граничных и начальных:

$$\psi = 0; t = 0; r_0 > r > 0$$

$$C_i = C_{s0}; C_s = C_{s0}; t > 0; r = r_0$$

$$dC_i/dr = dC_s/dr = 0$$

Если предположить, что коэффициенты диффузии углеводорода из серы  $D_i$  и  $D_s$  не зависят от концентрации серы на поверхности катализатора и время релаксации углеводорода много меньше времени, в течение которого заметно изменяется активность катализатора, то уравнения существенно упрощаются:

$$\frac{1}{\delta^2} \frac{d}{d\delta} \left( \delta \frac{dA}{d\delta} \right) - \Phi_i^2 (1 - \psi) A = 0$$

$$\frac{1}{\delta^2} \frac{d}{d\delta} \left( \delta^2 \frac{dP}{d\delta} \right) - \Phi_s^2 (1 - \psi) P = 0$$

$$\delta = r/r_0, A = C_i/C_{i0}, P = C_s/C_{s0}, \psi = S/S_0,$$

здесь  $\Phi_i, \Phi_s$  – модули Тиле для углеводорода и серы соответственно.

При решении уравнений  $A$  определяется в расчетах по модели, а  $P$  оценивается теоретически. Скорость отравления зависит от значений  $\Phi_i$  и  $\Phi_s$ , а следовательно, от свойств катализатора. В любом случае отравление понижает влияние диффузии на селективность катализатора, и введение отравляющих добавок при прохождении реакций дегидрирования приводит к увеличению селективности, которое более чем компенсирует снижение активности. Для реактора идеального вытеснения можно предположить, что система является гомогенной с некоторыми средними свойствами, и для соотношения констант скоростей реакций в случае отравления серой справедливо следующее отношение для пересчета констант скоростей химических реакций, протекающих на металлических центрах:

$$\frac{k}{k_0} = \frac{S}{S_0} = \frac{1}{1 + \Phi_0 \frac{C_s}{C_{s0}}} - \frac{C_s/C_{s0}}{1 + \Phi_0}$$

где  $\Phi_0$  – модуль Тиле для не отравленного катализатора;  $C_s$  – концентрация яда на поверхности;  $C_{s0}$  – концентрация яда при насыщении ( $\frac{S}{S_0} = 0$  при  $C_s = C_{s0}$ ). Отравление зависит от адсорбции серы, которая вследствие сильного связывания с Pt-контактами накапливается на катализаторе и снижает его дегидрирующие свойства. Ниже приведено влияние содержания серы в сырье на риформинг фракции 62–105<sup>0</sup>C:

Таблица 2.2 – Влияние содержания серы в сырье на риформинг фракции 62-105<sup>0</sup>C

|                                                  |      |      |
|--------------------------------------------------|------|------|
| Сера, мг/кг                                      | 0,1  | 1    |
| Ароматические углеводороды в продукте, %, масс.  | 43,1 | 39,8 |
| Перепады температур по реакторам, <sup>0</sup> C | 56   | 51   |
|                                                  | 29   | 31   |
|                                                  | 10   | 12   |

Присутствие хлора в сырье способствует сохранению активности катализатора в реакциях дегидрирования в условиях повышенного содержания серы.

Термодинамическая оценка связей металла с серой показывает, что в широком интервале температур и давлений зависимость активности катализатора от концентрации серы в сырье имеет экстремальный характер. Полная дезактивация катализаторов происходит за счет хемосорбции серы на металлической поверхности по двухцентровому механизму преимущественно на центрах с высоким координационным числом. Если степень покрытия активной поверхности  $Q < 2$ , то сильная химическая связь с серой положительно влияет на активность и селективность катализатора. При  $Q = 0,25$  сера выступает в качестве структурного промотора. Если на один атом платины приходится два атома серы ( $Q = 0,5$ ), то поверхность считается химически инертной.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что устойчивое состояние серы на боковых гранях кристаллов платины с высокими координационными числами при низкой концентрации серы в сырье (<2 ppm) будет вызывать полную дезактивацию боковых граней.

Следовательно, активность катализатора в промышленных условиях обусловлена активностью атомов в вершинах кристаллов, сопротивление которых по отношению к коксу и сере более высокое. Повышенное сопротивление адсорбции серы, которое оказывают кристаллы платины размером меньше чем  $10 \text{ \AA}$ , обусловлено большим количеством атомов, расположенных в вершинах и на ребрах кристаллов, а также взаимодействием металл-носитель.

Поскольку адсорбируемая сера изменяет активность и стабильность катализатора, она влияет и на маршруты реакций. Для структурно – нечувствительных реакций отравляющее действие серы не зависит от положения и избирательности активных центров. Помимо структурно – нечувствительных существуют реакции, протекающие только на активных центрах определенного типа, - в узлах, дефектах, изломах. Улучшение селективности катализаторов по отношению к реакциям изомеризации, дегидрогенизации и дегидроциклизации характеризуется как маршрутно-селективное отравление.

К режимным переменным процессам риформинга относятся температура, давление, концентрация примесей в сырье, нагрузка по сырью.

При предварительном сульфидировании катализаторов их конечная активность меньше зависит от концентрации серы в сырье. Так, в промышленных условиях большая часть металлической поверхности платинового катализатора покрыта серой. Роль серы в сырье проявляется в частично обратимом сульфидировании активных центров. При высоких температурах значение данного эффекта сводится к подавлению реакций гидрогенолиза, которые вызывают коксообразование и снижение выхода жидких продуктов за счет газификации. При увеличении температуры роль серы ослабевает. Укрупнение кристаллов платины в процессе старения катализатора усиливает эффект дезактивации примесями серы в сырье. Это объясняется зависимостью токсичности отравляющих веществ от дисперсности металлов. Экспериментально доказано, что сопротивление

против серы для более мелких кристаллов меньше, так как атомы в их вершинах обладают дефицитом электронов и имеют низкую способность адсорбировать акцепторы.

Влияние серы на стабильность катализаторов противоречиво. С одной стороны, сера, адсорбированная на рении, препятствует образованию графитообразного кокса с высоким содержанием С/Н. Это увеличивает стабильность катализатора. С другой стороны, блокирование активных центров вызывает необратимую дезактивацию и может привести к сокращению срока службы катализатора [59].

## 2.9 Математическая модель реактора

Изменение концентрации  $i$ -го углеводорода в реакторе идеального вытеснения по времени запишется уравнением:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -U \frac{\partial C_i}{\partial L} + r_i \quad (2.9)$$

$U = V / S$  – линейная скорость потока,  $м/час$ .

Время пребывания реагентов в реакционной зоне

$$\tau = L / U = V / G, \quad (2.10)$$

где  $G$  – часовой расход сырья,  $м^3/час$ .

В этом случае уравнение (2.9) перепишется следующим образом:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + G \frac{\partial C_i}{\partial V} = r_i, \quad (2.11)$$

где  $r_i = \sum_j w_j$ ;

$j$  – номер реакции согласно формализованному механизму;

$C_i$  – концентрация  $i$ -го углеводорода,  $моль/м^3$ ;

$r_i$  – скорость реакции,  $моль/м^3 \cdot час$ .

В условиях нестабильной нагрузки установки по сырью используется "приведенное время" или суммарный объем переработанного сырья после регенерации катализатора  $z$  ( $м^3$ ).

Если:



$$z = G \cdot L \quad (2.12)$$

Тогда уравнение материально баланса запишется:

$$G \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_j w_j, \quad (2.13)$$

Начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} z = 0: C_i &= 0, \\ V = 0: C_i &= C_{ex}. \end{aligned}$$

В адиабатическом реакторе изменение температуры в слое катализатора определяется тепловым эффектом реакции:

$$\Delta T = \frac{Q_p \Delta C_i}{C_p}, \quad (2.14)$$

где,  $Q_p$  – удельный тепловой эффект реакции;

$\Delta C_i$ , – изменение концентрации компонентов;

$C_p$  – теплоемкость.

В дифференциальной форме уравнение (2.13) запишется как:

$$\frac{\partial T}{\partial z} + G \frac{\partial T}{\partial V} = - \frac{\sum_j \Delta H_j \cdot r_j}{C_p \cdot \rho} \quad (2.15)$$

Или в приведенной форме:

$$G \frac{\partial T}{\partial z} + G \frac{\partial T}{\partial V} = - \frac{\sum_j \Delta H_j \cdot r_j}{C_p \cdot \rho} \quad (2.16)$$

Начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} z = 0: T &= 0, \\ V = 0: T &= C_{ex}. \end{aligned}$$

Для определения мольного соотношения водород: сырье необходимо рассчитать число молей сырья по часовому расходу  $G$  и число молей водородсодержащего газа по  $G_{газа}$ .

$$\lambda = \frac{G_{газа} / 22.4}{G \cdot \rho_s / M_g}, \quad (2.17)$$

где  $\rho_s$  – плотность сырья;

$M_g$  – молекулярный вес сырья.

$$\rho_s = \sum_i \rho_i C_i \quad (2.18)$$

Особенностью процессов превращения углеводородов бензиновой фракции на Pt-катализаторах в компоненты товарных бензинов является то, что они протекают в среде водородсодержащего газа.

Обычно мольное соотношение сырье/водород меняется от 1:4 до 1:10. Наличие в системе избыточного водорода тормозит реакции коксообразования, увеличивая при этом межрегенерационный период работы установки.

При математическом моделировании процесса риформинга необходимо учитывать разбавление исходного сырья газом, богатым водородом. Это делается следующим образом:

$$\lambda = \frac{G_z}{G} \left[ \frac{нм^3}{м^3} \right] \quad (2.19)$$

Система уравнений в частных производных материального и теплового баланса для каждого компонента (углеводорода) интегрируется методом сеток. При этом граничные условия определяются величиной приведенного времени  $z$  и времени контакта  $\tau$  или объемом катализатора  $V$ .

$$\tau = \frac{G \cdot \rho_s \cdot 22.4}{\sum_i C_i \cdot M_{g_i}} \quad (2.20)$$

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -го углеводорода в мольных долях.

Приняв во внимание вышесказанное, и приняв следующие допущения:

- за основу выбираем модель идеального вытеснения;
- тепловой режим в реакторе – адиабатический;
- принимаем формализованный механизм превращения углеводородов;

– углеводороды объединяем в группы (например, группа монозамещенных изоалканов, группа дизамещенных изоалканов, группа ароматических углеводородов  $C_9$ , группа ароматических углеводородов  $C_{10}$ ). Такое объединение необходимо выполнять, так как нет возможности рассматривать индивидуальные углеводороды всей широкой фракции.

Записывается модель реактора риформинга с неподвижным слоем катализатора, представленная системой уравнений материального баланса для компонентов согласно выбранному формализованному механизму, дополненная уравнением теплового баланса:

$$\begin{cases} G \frac{\partial C_i}{\partial Z} + G \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^m w_j \\ G \frac{\partial T}{\partial Z} + G \frac{\partial T}{\partial V} = -\frac{1}{C_p^{см}} \sum_{j=1}^m Q_j \end{cases}, \quad (2.21)$$

начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} Z = 0: C_i &= C_i^{ex}, \quad T = T_{ex}; \\ V = 0: C_i &= C_i^{ex}, \quad T = T_{ex} \end{aligned},$$

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;

$C_p^{см}$  – удельная теплоемкость газовой смеси;

$Q_j$  – тепловой эффект  $j$ -ой реакции.

Данная модель справедлива для реактора с направлением движения газосырьевой смеси от периферии к центру (рисунок 2.5)

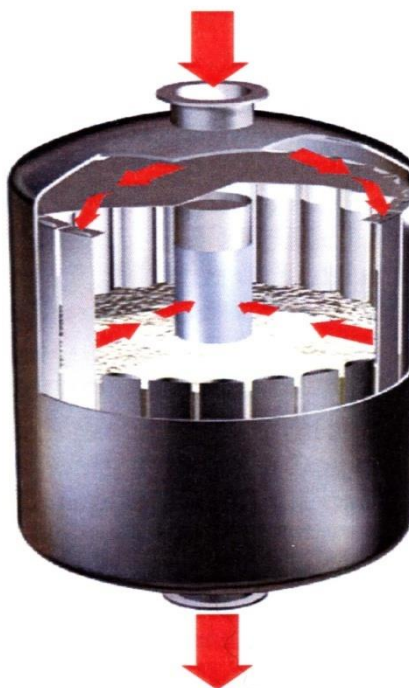


Рисунок 2.5 – Макет реактора с движением ГСС от периферии к центру.

Основной сложностью при построении моделирующих систем является учет нестационарности процесса и формирование функции дезактивации катализатора, которая бы учитывала основные причины снижения активности катализатора. Одной из причин постепенного снижения активности катализатора при длительной эксплуатации является серия необратимых физических и химических изменений его структуры. С течением времени, а также под воздействием высоких температур и большого содержания водяных паров в процессе регенерации происходит укрупнение кристаллов платины, т.е. снижение ее дисперсности (процесс спекания).

Кроме увеличения кристаллитов платины длительная эксплуатация приводит к фазовым изменениям в составе носителя - оксида алюминия, который менее чувствителен в этом отношении из-за существенно большей удельной поверхности по сравнению с таковой у платины (200 м<sup>2</sup>/г против 1 м<sup>2</sup>/г).

Кинетика спекания катализатора выражается уравнением [71]:

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -k(T) \cdot D^n, \quad (2.22)$$

где  $D$  – относительная дисперсность платины ( $D = D'/D_0$ );

$D_0$  – начальная дисперсность платины;

$t$  – астрономическое время;

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

$T$  – температура спекания;

$n$  – параметр модели, зависящий от химического состава катализатора и оцениваемый по экспериментальным данным;

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{Ed}{RT}}, \quad (2.23)$$

$Ed$  – энергия активации спекания катализатора;

$T$  – температура регенерации;

$k_0$  – энтропийный фактор процесса спекания.

Движущей силой процесса спекания является разность термодинамических потенциалов мелких и крупных частиц.

Все реакции, протекающие на платиновых катализаторах, можно условно разделить на так называемые структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные. Для последних удельная каталитическая активность не зависит от метода приготовления, предварительной обработки катализатора и изменения размера кристаллита. Их скорость пропорциональна всей поверхности металла. Для структурно-чувствительных реакций скорость не пропорциональна активной поверхности катализатора (дегидроциклизация, изомеризация, гидрокрекинг), а зависит как от дисперсности металлов, так и от структуры активных центров. Такие реакции должны протекать на отдельных участках поверхности. Активный центр может состоять из одного или нескольких поверхностных атомов, расположенных определенным образом.

Факты старения оказывают влияние на реакции, которые являются структурно-чувствительными. Для них необходимо учесть снижение скорости протекания, связанное со старением катализатора [71]:

$$\begin{aligned}\frac{K_1}{K_1^0} &= K_{01} \cdot e^{-l_1 \cdot D}; \\ \frac{K_2}{K_2^0} &= K_{02} \cdot e^{-l_2 \cdot D}; \\ \frac{K_3}{K_3^0} &= K_{03} \cdot ch(l_3 \cdot D);\end{aligned}, \quad (2.24)$$

где  $l_1, l_2, l_3$  – скорости необратимой дезактиваций катализатора за счет старения;

$K_0$  – энтропийный фактор процесса спекания;

$K_1, K_2, K_3$  - константы скоростей структурно-чувствительных реакций (дегидроциклизации, изомеризации и гидрокрекинга соответственно);

$K_1^0, K_2^0, K_3^0$  – константы скоростей структурно-чувствительных реакций без учета процесса старения катализатора. Отложение тяжелых продуктов риформирования, блокирующих активные центры является другой существенной причиной падения активности катализатора.

Кислотные и металлические центры различаются как механизмом накопления кокса, так и его влиянием на скорость целевых реакций, что является причиной изменения селективности процесса.

Количество отлагающего на катализаторе кокса рассчитывается при решении системы уравнений, включающей уравнения скорости образования продуктов уплотнения согласно выбранному формализованному механизму.

Изменение констант скоростей протекающих реакций вследствие закоксовывания кислотных и металлических центров при построении модели учитывается через функцию дезактивации:

$$\begin{aligned}K'_{jm} &= K_{jm} \cdot F_m \\ K'_{jk} &= K_{jk} \cdot F_k\end{aligned}, \quad (2.25)$$

где  $K_{jm}, K_{jk}$  – константы скоростей стадий, протекающих на металлических и кислотных центрах закоксованного катализатора соответственно;

$F_m, F_k$  – функции дезактивации металлических и кислотных центров катализаторов:

$$\begin{aligned} F_m &= A_m \cdot e^{-b_m \cdot C_k} \\ F_k &= A_k \cdot e^{-b_k \cdot C_k} \end{aligned}, \quad (2.26)$$

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

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

Падение активности катализатора в ходе эксплуатации происходит также вследствие отравления его вредными примесями, содержащимися в сырье.

Таким образом, проведя анализ современной литературы, как и западной, так и отечественной, можно сделать вывод:

1. Проблема математического моделирования процесса каталитического риформинга бензинов актуальна на современном научном поприще – разработки проводятся учеными по всему миру.
2. Большинство моделей построены на базе статистических знаний и не учитывают не стационарность процесса дезактивации катализатора
3. В основу современной компьютерной моделирующей системы (КМС) моделирующей системы должна быть положена модель, учитывающая покомпонентный состав сырья, реакционную способность отдельных компонентов сырья, математическая модель реакционного аппарата, функция дезактивации катализатора под влиянием различных факторов.

## **2.10 Модуль связи с общезаводской базой данных для системы контроля работы катализаторов на установке ЛЧ-35-11/1000 ООО «КИНЕФ»**

### **2.10.1 Назначение модуля**

Назначением модуля является предоставление следующих функциональных возможностей:

- считывание данных мониторинга, необходимых для расчета;
- считывание данных лабораторных анализов;
- сохранение в домен пользовательских данных результатов расчета;
- считывание результатов расчета из базы данных.

К модулю прилагается программа ETVDRelationSample, которая демонстрирует пример использования свойств и методов модуля ETVDDataDB, а также служит для настройки привязок запрашиваемых параметров к тегам общезаводской базы данных.

### **2.10.2 Описание модуля**

Подключаемый к основной программе модуль ETVDDataDB написан в среде Borland Delphi 7 с использованием технологий баз данных.

Схема использования модуля на примере программы «Контроль работы катализатора» представлена на рисунке 2.6



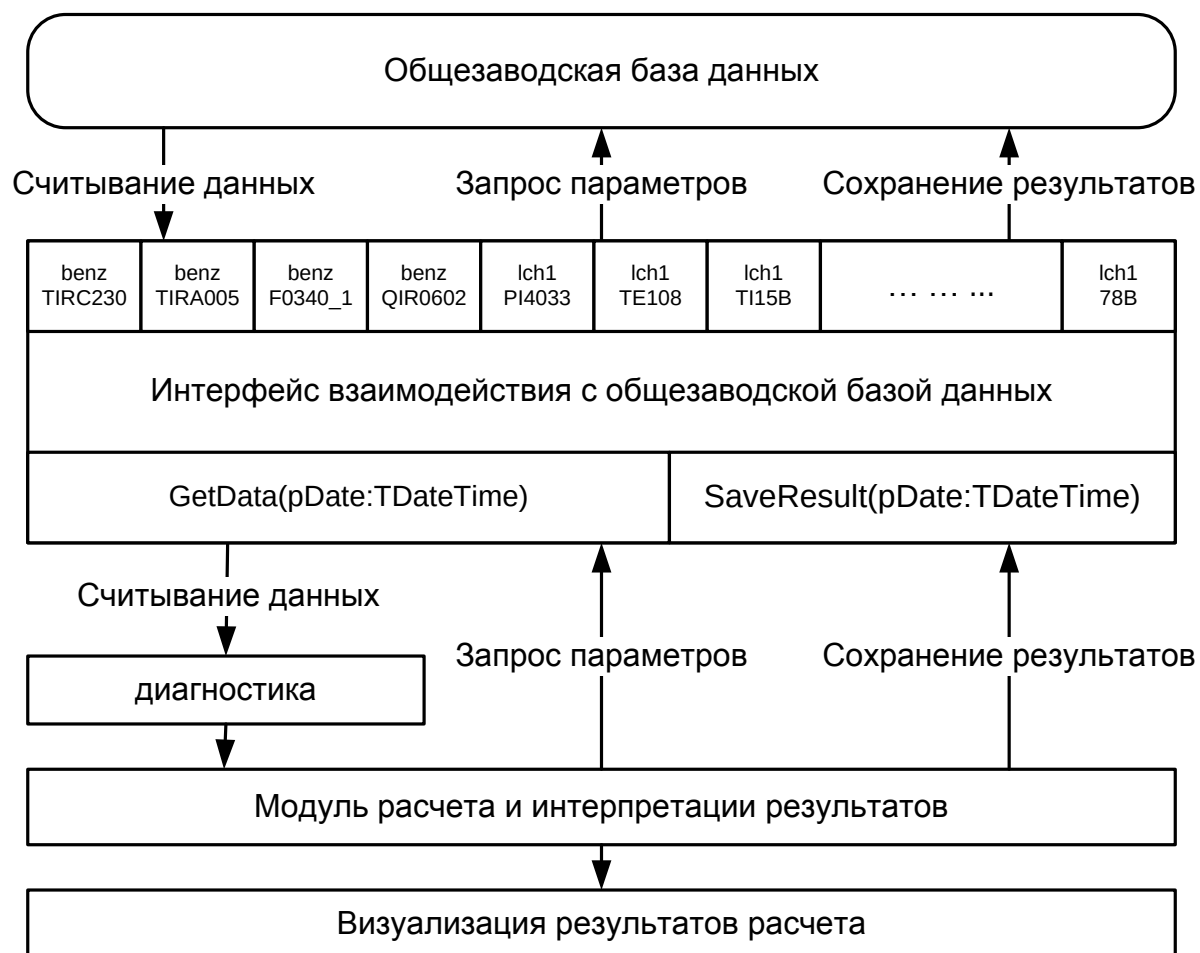


Рисунок 2.6 – Схема использования модуля связи в программе «Контроль работы катализатора».

Далее приводится описание типов данных и методов модуля ETVDDataDB.

### Массив данных входных параметров:

TParametersDataArray = array of record

iIdParameter: integer; // номер параметра в массиве параметров

tTime: TDateTime; // время, для которого дается значение

dValue: double; // значение параметра

end;

### Привязка входного параметра к имени

TParameter = record

iIdParameter: integer; // номер параметра в массиве параметров

sName: string; // имя параметра

end;

TParametersArray = array of TParameter;

**Данные входного параметра:**

TParameterData = record

tTime: TDateTime; // время, для которого дается значение

dValue: double; // значение параметра

end;

**Имена установок:**

TPlants = array of record

sName: string; // наименование установки

end;

**Привязка выходного параметра к имени:**

TResultParametersArray = array of record

iIdResultParameter : integer; //номер выходного параметра в массиве  
выходных параметров

sName : string; //имя

end;

**Массив данных выходных параметров:**

TResultParametersDataArray = array of record

idResultParameter : integer; // номер рассчитанного параметра в  
массиве выходных параметров

dValue: double; // значение параметра

Описание методов модуля ETVDDataDB приведено в таблице.

Таблица 2.3– Описание методов модуля ETVDDataDB

| Метод модуля                                                                  | Описание                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| function GetParamsName :<br>TParametersArray                                  | Получение массива имен и<br>номеров всех входных<br>параметров                |
| function GetData(pDate : TDateTime; pSet :<br>integer) : TParametersDataArray | Получение исходных данных<br>(pSet - номер установки, pDate -<br>дата отбора) |
| function GetParamNameByID(pID : integer)<br>: TParameter                      | Получение TParameter по номеру<br>входного параметра                          |
| function                                                                      | Получение TParameterData по                                                   |

|                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| GetParamValueByID(pParametersDataArray : TParametersDataArray; pID : integer) : TParameterData                                                     | номеру входного параметра                                                                                                                                               |
| function GetPlants : TPlants                                                                                                                       | Получение массива всех установок                                                                                                                                        |
| procedure SaveSetDescription(pSet : integer; pName : string; pParametersArray : TParametersArray; pResultParametersArray : TResultParametersArray) | Сохранение описания набора (pSet - номер набора, pName - имя набора, pParametersArray - массив входных параметров, pResultParametersArray - массив выходных параметров) |
| procedure SaveResult(pSet : integer; pDate : TDateTime; TResultParametersDataArray : TResultParametersDataArray; pSaveInitData : boolean)          | Сохранение результатов расчета (pSet - номер набора, pDate - дата, pResultParametersArray - массив выходных параметров, pSaveInitData - сохранять ли исходные данные)   |
| function GetSavedResultData(pSet : integer; pDate : TDateTime) : TResultParametersDataArray                                                        | Получение массива рассчитанных значений из Базы данных                                                                                                                  |
| function GetSavedInitData(pSet : integer; pDate : TDateTime) : TParametersDataArray                                                                | Получение массива исходных данных из Базы данных                                                                                                                        |
| function GetResultParamsName : TResultParametersArray                                                                                              | Получение массива имен и номеров всех выходных параметров                                                                                                               |

Для подключения модуля ETVDDataDB к модулям программы в Delphi необходимо:

- добавить к проекту файл ETVDDataDB.dcu или ETVDDataDB.pas,
- добавить к проекту пакет ETVDDataUnits.bpl (Project – Options – Packages)
- прописать в раздел uses модулей, использующих модуль связи, ETVDDataDB.

Информация о настройках подключения (сервер, база данных, пользователь, пароль) содержится в файле ConnectProperty.ini. Кроме того данную информацию можно передавать в модуль из программы указанием параметров в конструкторе (create) модуля ETVDDataDB.

Рассмотрим теги базы данных. Теги – это так называемые идентификаторы параметров (датчиков мониторинга, или данных лабораторных анализов), содержащихся в базе данных, по которым происходит поиск того или иного значения при выполнении запроса. В таблице 2.6 приведены названия тегов, соответствующих исходным параметрам расчета для программ «Контроль работы катализатора»

Таблица 2.4 Наименования тегов, привязанных к технологическим данным в программе «Контроль работы катализатора».

| Название технологического параметра         | Названия тегов                   |               | Примечание                                    |
|---------------------------------------------|----------------------------------|---------------|-----------------------------------------------|
|                                             | ЛЧ-35-11/1000                    | ЛГ-35-8/300Б  |                                               |
| Температура входа Р–2, °С                   | lch1_TE108                       | benz_TIRC2303 |                                               |
| Температура входа Р–3, °С                   | lch1_TE110A                      | benz_TIRC2304 |                                               |
| Температура входа Р–4, °С                   | lch1_TE187A                      | benz_TIRC2305 |                                               |
| Давление в Р–2, атм.                        | lch1_PI4033                      | –             | Датчики давления для ЛГ-35-8/300Б отсутствуют |
| Давление в Р–3, атм.                        | lch1_PI4034                      | –             |                                               |
| Давление в Р–4, атм.                        | lch1_PI4035                      | –             |                                               |
| Влажность ВСГ, ppm                          | lch1_78B                         | benz_QIR0602a |                                               |
| Температура выхода Р–102, °С                | lch1_TI15B                       | benz_TIRA0052 |                                               |
| Температура выхода Р–103, °С                | lch1_TI15C                       | benz_TIRA0051 |                                               |
| Температура выхода Р–104, °С                | lch1_TI14A                       | benz_TIRA0053 |                                               |
| Водород в ВСГ, %                            | lch1_292                         |               |                                               |
| С <sub>1</sub> в ВСГ, %                     | С-107 (Метан)                    |               |                                               |
| С <sub>2</sub> в ВСГ, %                     | С-107 (Этан)                     |               |                                               |
| С <sub>3</sub> в ВСГ, %                     | С-107 (Пропан)                   |               |                                               |
| н-С <sub>4</sub> в ВСГ, %                   | С-107 (Норм.бутан)               |               |                                               |
| и-С <sub>4</sub> в ВСГ, %                   | С-107 (Изобутан)                 |               |                                               |
| н-С <sub>5</sub> в ВСГ, %                   | С-107 (Норм.пентан)              |               |                                               |
| и-С <sub>5</sub> в ВСГ, %                   | С-107 (Изопентан)                |               |                                               |
| С <sub>6</sub> в ВСГ, %                     | С-107 (Сумма С <sub>6</sub> и >) |               |                                               |
| Расход ВСГ, нм <sup>3</sup> /час            |                                  | benz_F0340_1  |                                               |
| Объем переработанного сырья, тонн           | Вычисляемо                       | Вычисляемо    |                                               |
| Сера в гидрогенизате, ppm                   |                                  |               |                                               |
| Расход сырья, м <sup>3</sup> /час           | lch1_2121B                       | benz_F0720_1  |                                               |
| Октановое число катализата, ИМ              | X-104<br>(Окт.число,ИМ)          |               |                                               |
| Углеводородный состав сырья и катализата, % | Домен пользовательских данных    |               |                                               |

### 2.10.3 Программа ETVDRelationSample. Привязка параметров

Данное приложение представляет собой пример использования методов класса ETVDDataDB. Кроме того, программа служит для настройки привязки необходимых для расчета параметров к тегам общезаводской базы данных.

На кнопках в правой области главного окна написаны названия методов, работа с которыми демонстрируется (Рисунок 2.).

| Пример        |                                    |            |          |                           |  |
|---------------|------------------------------------|------------|----------|---------------------------|--|
| Идентификатор | Наименование параметра             | Дата       | Значение |                           |  |
| 1             | Дата предыдущей регенерации        | 02.03.2005 | 0        | GetData, GetParamNameByID |  |
| 2             | Температура входа в реактор P2, °C | 15.10.2003 | 492      | GetParamsName             |  |
| 3             | Температура входа в реактор P3, °C | 15.10.2003 | 493      | GetParamValueByID         |  |
| 4             | Температура входа в реактор P4, °C | 15.10.2003 | 493      | GetPlants                 |  |
| 5             | Давление в реакторе P2, атм        | 15.10.2003 | 15,34    | SaveSetDescription        |  |
| 6             | Давление в реакторе P3, атм        | 15.10.2003 | 14,55    | SaveResult                |  |
| 7             | Давление в реакторе P4, атм        | 15.10.2003 | 14,07    | GetSavedInitData          |  |
| 8             | Перепад температуры в реакторе ... | 15.10.2003 | 68       | GetResultParamsName       |  |
| 9             | Перепад температуры в реакторе ... | 15.10.2003 | 38       | GetSavedResultDate        |  |
| 10            | Перепад температуры в реакторе ... | 15.10.2003 | 17       | GetSavedResultDate        |  |
| 11            | Расход сырья, куб.м/час            | 15.10.2003 | 145      | GetRelationSettingsDialog |  |
| 12            | Объем переработанного сырья, т     | 15.10.2003 | 1390000  |                           |  |
| 13            | Расход ВСГ, куб.м/час              | 15.10.2003 | 184000   |                           |  |
| 14            | Влажность ВСГ, ppm                 | 15.10.2003 | 23,5     |                           |  |
| 15            | Содержание серы в гидрогенизате... | 15.10.2003 | 0,01     |                           |  |
| 16            | Состав ВСГ(H2), %                  | 15.10.2003 | 86,7     |                           |  |
| 17            | Состав ВСГ(C1), %                  | 15.10.2003 | 4,7      |                           |  |
| 18            | Состав ВСГ(C2), %                  | 15.10.2003 | 3,6      |                           |  |
| 19            | Состав ВСГ(C3), %                  | 15.10.2003 | 2,89     |                           |  |
| 20            | Состав ВСГ(н-C4), %                | 15.10.2003 | 0,68     |                           |  |
| 21            | Состав ВСГ(и-C4), %                | 15.10.2003 | 0,78     |                           |  |
| 22            | Состав ВСГ(н-C5), %                | 15.10.2003 | 0,14     |                           |  |
| 23            | Состав ВСГ(и-C5), %                | 15.10.2003 | 0,3      |                           |  |
| 24            | Состав ВСГ(C6), %                  | 15.10.2003 | 0,21     |                           |  |
| 25            | Октановое число катализата, ИМ     | 15.10.2003 | 96       |                           |  |
| 26            | Содержание ароматики в катализ...  | 15.10.2003 | 0        |                           |  |
| 27            | Фракционный состав сырья (НК)      | 15.10.2003 | 101      |                           |  |
| 28            | Фракционный состав сырья (10%)     | 15.10.2003 | 111      |                           |  |
| 29            | Фракционный состав сырья (50%)     | 15.10.2003 | 130      |                           |  |
| 30            | Фракционный состав сырья (90%)     | 15.10.2003 | 154      |                           |  |

Рис. 2.6 . Главное окно программы ETVDRelationSample

Привязка параметров осуществляется следующим образом.

Нижняя кнопка «GetRelationSettingsDialog» вызывает диалог привязки (Рисунок 3), с помощью которого осуществляется настройка.

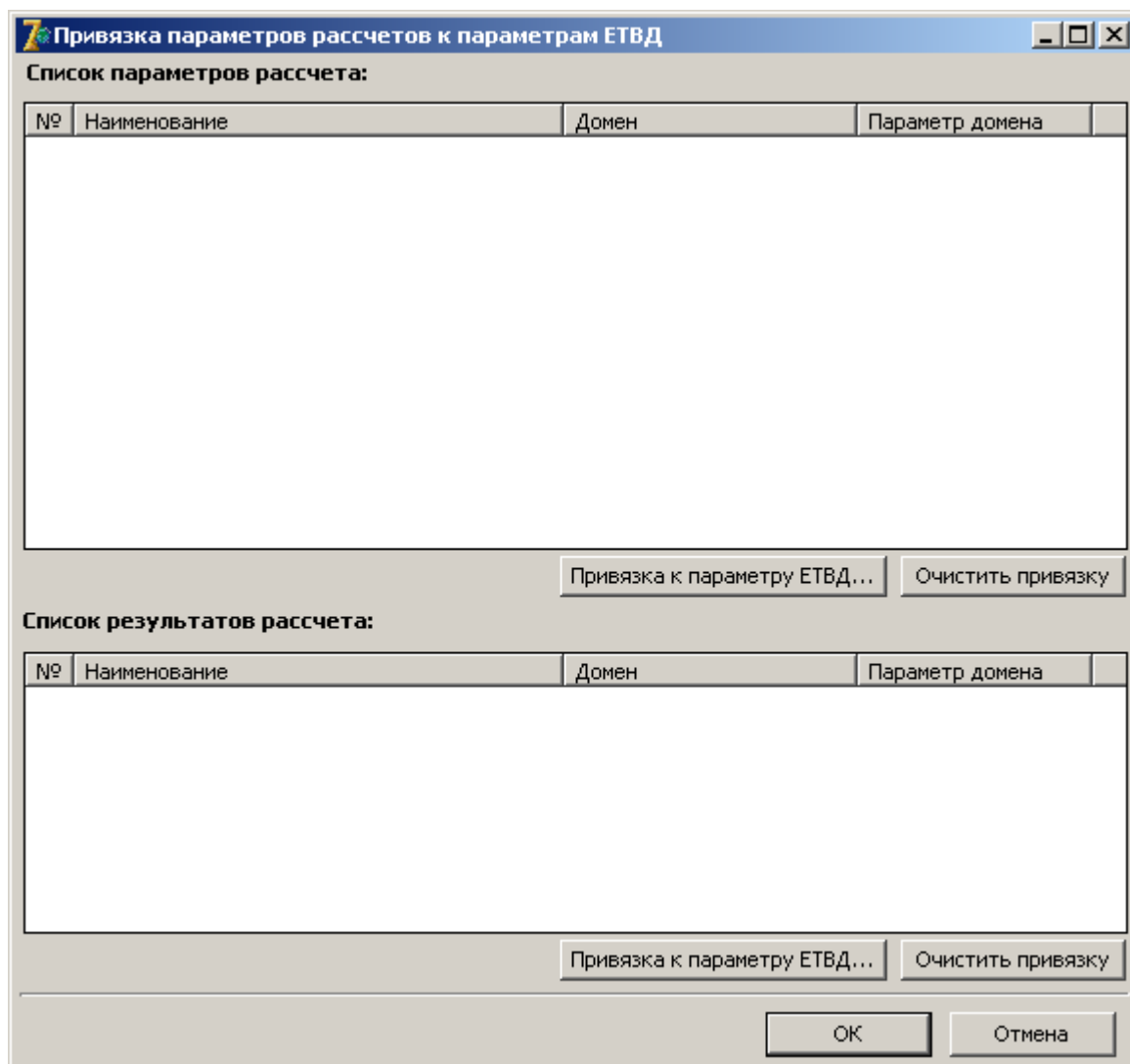


Рисунок2.7 Диалог привязки параметров.

Диалог состоит из двух списков, верхний – для исходных параметров, нижний – для результатов расчета.

Столбцы списка соответствуют порядковому номеру параметра (id), наименованию параметра, домену (данные мониторинга, лабораторных анализов, или домен пользовательских данных для результатов расчета) и параметру домена (наименованию тега).

Вся информация по привязке тегов базы данных к расчетным параметрам записывается и хранится в файле etvddata.ini, который находится в корневом каталоге программы ETVDDataSample, и с которым непосредственно работает модуль привязки ETVDDataDB. Таким образом, после завершения привязки параметров с помощью диалога GetRelationsettingsDialog программы ETVDDataSample, необходимо

перенести файл etvddata.ini в корневой каталог программы, которая будет работать с модулем привязки ETVDDataDB.

Для того, чтобы очистить привязку, необходимо выбрать в списке необходимый параметр, и нажать кнопку «Очистить привязку».

Для того, чтобы изменить или добавить привязку, необходимо выбрать в списке необходимый параметр, и нажать кнопку «Привязка к параметру ЕТВД». Далее появится окно выбора тега базы данных (Рисунок 4).

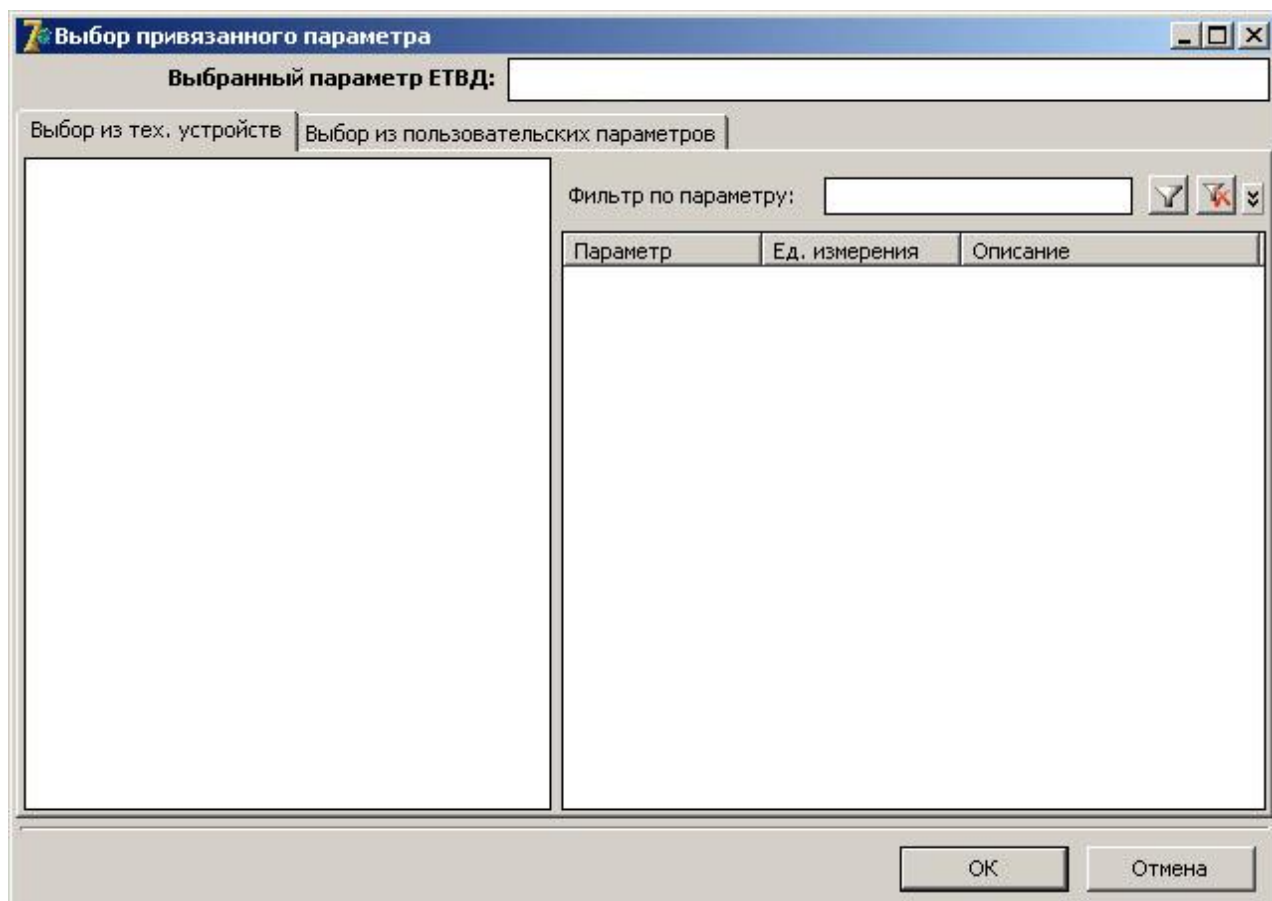


Рисунок 4 – Окно выбора тега для привязки.

На левой панели расположен древовидная иерархическая структура технологических объектов. На правой - таблица параметров, входящих в выбранный объект. Для удобства при выборе того или иного тега можно воспользоваться фильтром по параметру, если известно наименование тега, или его части. Неизвестная часть названия заменяется символом «\*». Справа от поля ввода фильтра находятся кнопки включить и выключить фильтр.

Для выбора данных лабораторных анализов необходимо перейти на вкладку «Выбор из пользовательских параметров»

После того, как необходимый параметр найден, двойным щелчком он переносится в поле «Выбранный параметр ЕТВД». Привязка завершается нажатием кнопки «ОК».



### **3 Технологические решения вопросов ресурсоэффективности процесса каталитического риформинга бензинов на установке ЛЧ-35-11/1000**

#### **3.1 Повышение технико-экономической эффективности работы промышленной установки ЛЧ-35-11/1000 методом математического моделирования**

Технико-экономическими показателями работы катализаторов установок риформинга являются октановое число и выход стабильного катализата. Значение октанового числа стабильного катализата не может быть использовано как критерий технологического режима эксплуатации катализатора, так как этот показатель зависит от требований выпуска той или иной марки автомобильного бензина. При оптимизации процесса и оценке его экономической эффективности объективным критерием является степень использования потенциала катализатора, которая численно равно отклонению рабочей активности от оптимальной. Минимальное отклонение соответствует максимальному увеличению выхода основной калькулируемой продукции – стабильного катализата процесса риформинга при заданном октановом числе за весь сырьевой цикл его работы. Подбор оптимальных технологических условий эксплуатации катализатора, обеспечивающих максимальную степень использования катализатора, является многофакторной задачей и зависит, прежде всего, от реакционной способности углеводородов – компонентов сырья.

Компьютерная моделирующая система «Контроль работы катализатора», основанная на нестационарной кинетической модели процесса риформинга бензинов, позволяет оптимизировать активность катализатора в рабочем цикле [1, 2]. При этом по данным хроматографического анализа сырья и стабильного катализата можно определить активность катализатора, как текущую, так и оптимальную.

Для обеспечения оптимального режима в промышленных условиях необходимо поддерживать требуемое соотношение скоростей целевых

реакций риформинга и равновесие реакций образования и гидрирования коксогенных структур, определяемого соотношением активных кислотных и металлических центров. Расчет на модели селективного введения воды и хлорорганических соединений в технологическую схему процесса, позволяют выбрать режим процесса, обеспечивающий максимальную производительность, выраженную в октанотоннах, т. е. оптимальную активность. Таким образом применение моделирующей системы контроля работы катализатора позволяет без существенных производственных затрат увеличить выход основной калькулируемой продукции и за счет эффекта масштаба снизить себестоимость продукции, либо увеличит прибыль.

На рис.3.1 приведена рассчитанная на модели зависимость значения текущей активности в зависимости от объема переработанного сырья в разных циклах работы установки ЛЧ-35-11/1000 КИНЕФ.

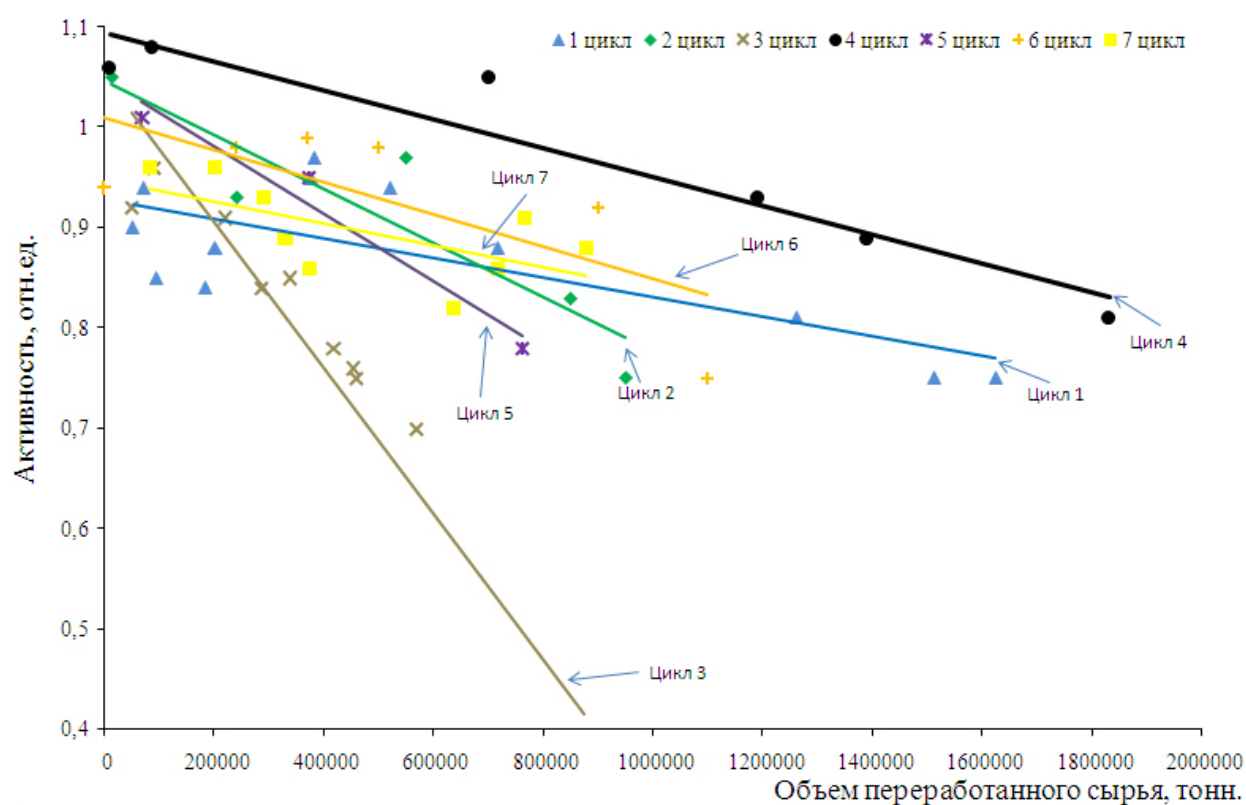


Рис. 3.1 Текущая активность катализатора установки ЛЧ-35-11/1000 в разных сырьевых циклах (расчет на модели).

Значения оптимальной активности, как показали выполненные исследования [2], симбатны таким важным показателям как концентрация кокса

на катализаторе, концентрация водорода, перепад температуры, концентрация олефинов и циклопентанов в катализате (табл. 3.1).

Таблица 3.1 Активность катализатора в различных сырьевых циклах

| <i>№ цикла</i>                                                        | <i>1</i>        | <i>2</i>        | <i>3</i>        | <i>4</i>        | <i>5</i>        | <i>6</i>        | <i>7</i>        |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| <i>Дата отбора</i>                                                    | <i>30.06.99</i> | <i>13.06.01</i> | <i>03.10.02</i> | <i>11.11.03</i> | <i>13.12.05</i> | <i>14.10.06</i> | <i>07.07.08</i> |
| Активность, отн. ед.                                                  | 0,9             | 1,05            | 0,96            | 1,08            | 1,03            | 0,92            | 1,02            |
| Водород, %                                                            | 88,9            | 87,4            | 82,7            | 86,8            | 88,5            | 86,3            | 85,6            |
| Среднее отклонение текущей активности от оптимальной в течение цикла. | 0,1             | 0,23            | 0,19            | 0,1             | 0,115           | 0,09            | 0,09            |
| Температура входа, °C                                                 | 492             | 484             | 489             | 488             | 490             | 487             | 482             |
| Пар/(Нафт+Аром)                                                       | 1,36            | 1,25            | 1,27            | 1,17            | 1,22            | 1,26            | 1,27            |
| н-Пар/и-Пар сырьё                                                     | 1,01            | 1,14            | 1,02            | 1,14            | 0,97            | 0,99            | 1,1             |
| Кокс, % масс.                                                         | 0,27            | 0,12            | 0,91            | 0,93            | 0,96            | 0,03            | 0,62            |
| Октановое число, о.ч.и.                                               | 95,2            | 96              | 96,8            | 98              | 97,4            | 97,8            | 96,2            |
| Перепад температур, °C                                                | 70              | 67              | 60              | 71              | 62              | 61              | 68              |
| Выход риформата, %                                                    | 86,14           | 84,67           | 84,14           | 83,67           | 85,85           | 85,18           | 85,92           |

Выполненный мониторинг сырьевых циклов установки ЛЧ-35-11/1000 показал, что повышение эффективности работы этой установки зависит от технологических режимов и состава перерабатываемого сырья. Варьирование технологического режима и постоянный контроль состава сырья позволят оптимизировать работу установки [2].



Рис. 3.2 Соотношение текущей и оптимальной активности катализатора установки ЛЧ-35-11/1000 в 7 сырьевом цикле (расчет на модели)

На рис. 3.2 отображено соотношение текущей и оптимальной активностей катализатора установки ЛЧ-35-11/1000 в 7 сырьевом цикле. На протяжении всего цикла значения текущей активности катализатора

отличалось от значения оптимальной активности. Таким образом, на протяжении этого периода, селективность процесса в силу объективных производственных причин не всегда являлась оптимальной [3]. Это нашло отражение в выходе основной калькулируемой продукции установки – стабильного катализата (рис.3.3).

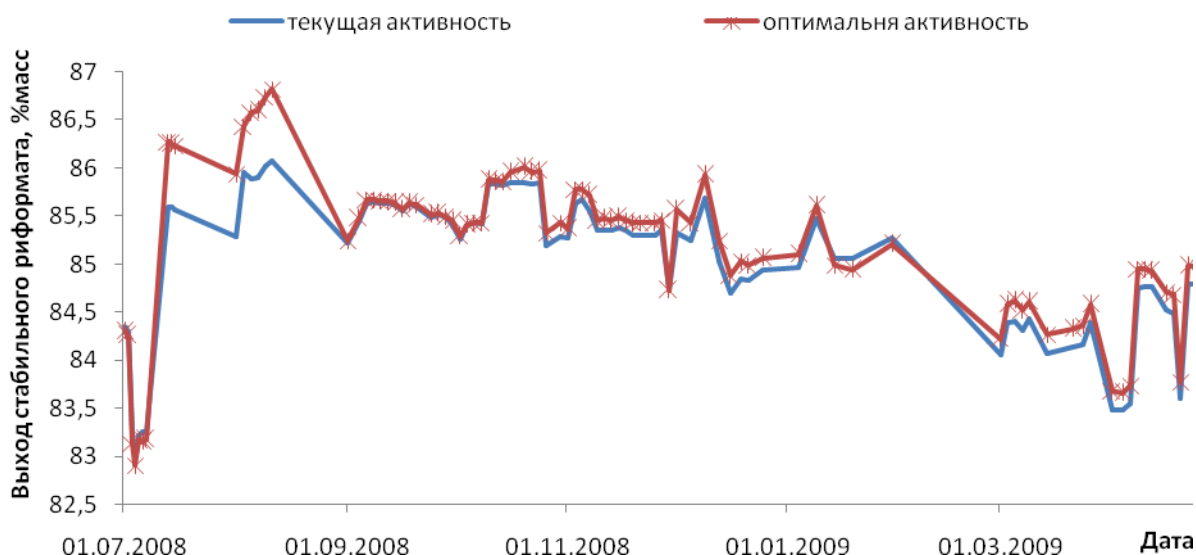


Рис. 3.3 Выход стабильного катализата при работе установки на текущей и оптимальной активности катализатора (расчет на модели)

Для оценки экономической целесообразности необходимо рассчитать себестоимость 1 тонны готовой продукции при работе установки на текущем режиме и сравнить с себестоимостью 1 тонны продукции при работе установки на оптимальном режиме.

Как сказано в [1], при работе катализатора на оптимальной активности достигается наибольшая селективность процесса, а максимальная селективность соответствует максимальному выходу товарной продукции. Таким образом, результатом применения программного модуля сопровождения процесса каталитического риформинга должно стать увеличение выхода стабильного катализата при практически неизменном уровне издержек производства за счет максимально возможного приближения к равновесной степени превращения сырья в продукт.

При расчете были приняты следующие допущения:

- Простой на текущий и капитальный ремонт – 55 суток/год
- Максимальная производительность оборудования - 170м<sup>3</sup>/час
- Цены на все виды ресурсов соответствуют 4 кварталу 2008 года.

Основанные на результатах работы [2], расчеты сведены в таблицу 2.

Табл.3.2. Экономические показатели работы установки ЛЧ-35-11/1000  
при оптимальной активности катализатора

| Цикл, №          | 1            | 2            | 3             | 4            | 5            | 6            | 7            |
|------------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| П                | 1082280      |              |               |              |              |              |              |
| Δ А              | 0,1          | 0,23         | 0,19          | 0,1          | 0,115        | 0,09         | 0,012        |
| Δ С              | 0,89         | 2,04         | 1,69          | 0,89         | 1,02         | 0,8          | 0,15         |
| Δ П              | 8173,3       | 18798,6      | 15529,3       | 8173,3       | 9399,29      | 7355,97      | 1582,3       |
| Δ В              | <b>83,78</b> | <b>192,7</b> | <b>159,19</b> | <b>83,78</b> | <b>96,35</b> | <b>75,41</b> | <b>16,21</b> |
| Δ В <sub>1</sub> | <b>0,755</b> | <b>1,736</b> | <b>1,43</b>   | <b>0,755</b> | <b>0,868</b> | <b>0,677</b> | <b>0,146</b> |

П – теоретическая производительность установки по сырью, т/год; ΔА – среднее отклонение рабочей активности от оптимальной активности за цикл (расчет на модели); ΔС – увеличение селективности процесса при работе на оптимальной активности катализатора, среднее за цикл, % (расчет на модели); ΔП – увеличение производительности по стабильному катализату при работе на оптимальной активности катализатора; ΔВ – экономическая эффективность работы установки на оптимальной активности, млн р.; ΔВ<sub>1</sub> – относительное увеличение экономической эффективности при работе установки на оптимальной активности, %.

На основании данных сравнительного расчета можно сделать вывод, что чем больше отклонение уровня текущей активности от уровня оптимальной, тем меньше основной продукции может быть произведено. С учетом того, что колебания цен на рынке нефтепереработки велики и носят непредсказуемый характер, полученные данные, ввиду принятых допущений, не могут служить точной характеристикой увеличения доходности. Однако

из полученных результатов четко видна зависимость себестоимости продукта от режима ведения процесса.

Анализ приведенных в таблице данных говорит о необходимости поддержания оптимального технологического режима. Причем на основании проведенных расчетов прослеживается тенденция стабилизации режима и уменьшения степени отклонения уровня текущей активности от уровня оптимальной активности от одного сырьевого цикла к другому. Применение программного продукта «Контроль работы катализатора» для мониторинга работы промышленных установок каталитического риформинга дает практический результат не только с технологической точки зрения (увеличение длительности межрегенерационного цикла), но и с экономической, увеличение выхода товарного продукта при сохранении уровня издержек на постоянном уровне приносит дополнительный доход.

### **3.2 Разработка и программная реализация методики дополнительной подачи хлорорганических соединений в реактор для восстановления отравленных активных центров**

Основными управляющими параметрами, с помощью которых можно влиять на активность катализатора во время сырьевого цикла, являются температура и количество подаваемого в реакторный блок хлорорганического компонента [1, 2].

Хлор, адсорбируясь на поверхности катализатора, увеличивает активность его кислотных центров, что способствует увеличению скорости целевых и побочных реакций риформинга. При этом существует некоторое оптимальное количество хлора на поверхности катализатора, при котором достигается наибольшая селективность и качество полученного продукта. Количество хлора на поверхности катализатора определяется термодинамическим равновесием процесса хемосорбции атомов хлора и зависит: от мольного соотношения воды и хлороводорода в реакционном объеме, от температуры в слое катализатора, а также от степени

деактивации каталитической поверхности в следствие коксообразования, отравления и старения катализатора.

Разработанная методика позволяет решать следующие технологические задачи:

- определение содержания хлора на поверхности катализатора;
- расчет необходимого количества хлора, которое требуется подавать для сбалансированной работы катализатора риформинга.

Для увеличения активности кислотных центров катализатора применяют хлорирование, которое сводится к замещению поверхностных гидроксильных групп на анионы хлора:

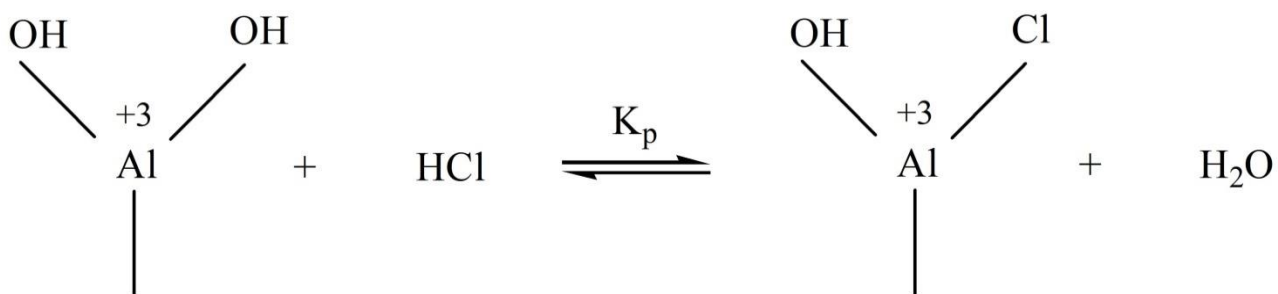


Рис.3.4 Химическая реакция хлорирования катализатора риформинга

Опыт промышленной эксплуатации установок каталитического риформинга показал, что недостаток хлора приводит к снижению активности катализатора в важных реакциях изомеризации алканов, что негативно сказывается на качестве производимого риформата. Кроме того, потеря хлора с поверхности катализатора приводит к ускорению процесса редиспергирования платиновых центров, а значит и к потере каталитической активности в реакциях дегидроциклизации парафинов и снижению селективности процесса. Наоборот, чрезмерное количество хлора может привести к увеличению кислотной активности катализатора и, как следствие, ускорению реакции гидрокрекинга парафинов, что будет вызывать снижение селективности процесса, увеличение доли легких углеводородов (метана и этана) в ВСТГ и повышенный расход водорода. Для полиметаллических катализаторов риформинга оптимальным является содержание хлора в интервале 0,9–1,0 мас. %. Оптимальное содержание хлора на катализаторе

обеспечивает максимальную селективность процесса. Как недостаток, так и избыток хлора приводят к снижению выхода риформата.

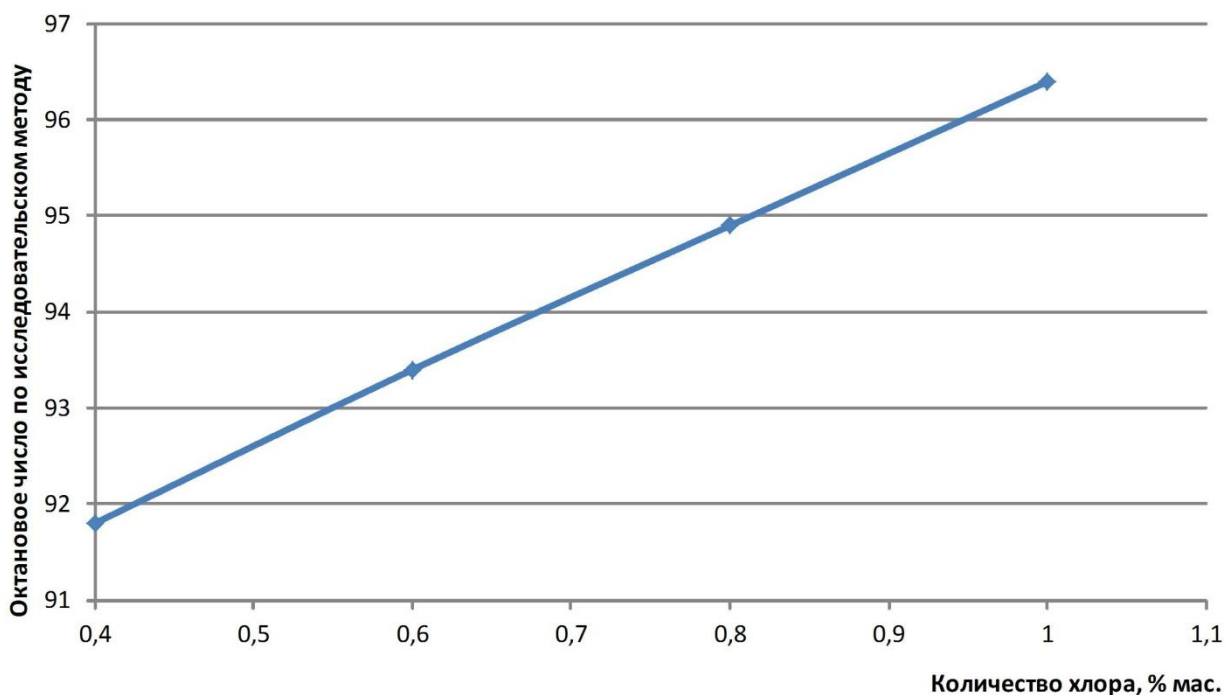


Рис. 3.5. Влияние содержания хлора на катализаторе на октановое число

Регулируя влажность циркулирующего ВСГ и поддерживая необходимое значение мольного отношения  $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$ , изменением подачи хлорорганического соединения в зону реакции, можно регулировать содержание хлора на катализаторе непосредственно в условиях его эксплуатации. Катализаторы риформинга являются бифункциональными. Кислотная функция катализатора воздействует на скорость реакций дегидроциклизации, изомеризации и гидрокрекинга парафинов, а также дегидроизомеризации циклопентанов и циклогексанов. При условии сбалансированности кислотной и металлической активности можно достичь наиболее высокой селективности и стабильности работы катализатора.

Исходные данные и результаты расчета представлены в (табл. 2).



Таблица 3.3 Подача хлора в реакторный блок установки ЛЧ-35-11/1000 в восьмом сырьевом цикле

| Дата       | Плотность<br>(г-т) | Кратность<br>циркуляции<br>ВСГ, нм3/ч | Хлор,<br>ppm (г-<br>т) | Хлор,<br>мг/кг<br>(ВСГ) | Мольн.<br>соот-е | Нужно<br>подавать<br>с учетом<br>коксооб-я | Нужно<br>подавать<br>с учетом<br>старения |
|------------|--------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 14.01.2010 | 747                | 1393                                  | 2                      | 3,2                     | 23,9             | 1,5                                        | 2,0                                       |
| 21.01.2010 | 745                | 1345                                  | 2                      | 3,2                     | 23,5             | 1,4                                        | 1,9                                       |
| 25.02.2010 | 745                | 1258                                  | 2                      | 3,2                     | 19,8             | 1,0                                        | 1,4                                       |
| 23.04.2010 | 746                | 1393                                  | 1,5                    | 2,4                     | 26,4             | 1,3                                        | 1,8                                       |
| 30.04.2010 | 744                | 1444                                  | 1,5                    | 2,4                     | 26,1             | 1,3                                        | 1,8                                       |
| 21.05.2010 | 744                | 1245                                  | 1,5                    | 2,4                     | 26,4             | 1,4                                        | 2,0                                       |
| 28.05.2010 | 745                | 1245                                  | 1,3                    | 2,1                     | 27,7             | 1,2                                        | 1,7                                       |
| 19.06.2010 | 746                | 1213                                  | 1,3                    | 2,1                     | 23,2             | 0,9                                        | 1,3                                       |
| 26.06.2010 | 745                | 1176                                  | 1,3                    | 2,1                     | 20,5             | 0,7                                        | 1,0                                       |
| 31.07.2010 | 748                | 1165                                  | 1,2                    | 1,9                     | 29,0             | 1,0                                        | 1,4                                       |

Мониторинг работы установки ЛЧ-35-11/1000 ООО «КИНЕФ» позволяет проследить тенденцию снижения активности катализатора в начальный период, который может быть обусловлен проскоком серы со стабильным гидрогенизатором, вследствие ряда причин, например, неисправностью теплообменного оборудования блока стабилизации гидрогенизата, определяющего байпас исходного сырья. В результате чего происходит попадание части нестабильного гидрогенизата в сырьевой поток реакторного блока каталитического риформинга бензинов. Например, падение активности катализатора в январе 2009 года (обращение к слайду) произошло из-за присутствия относительно больших количеств сероводорода в стабильном гидрогенизате, который является каталитическим ядом для металлов, используемых в промышленных катализаторах риформинга бензинов. Для восстановления активности катализатора был увеличен расход трихлорэтилена в зону реакции согласно проведенных расчетов (Рис.3.6).

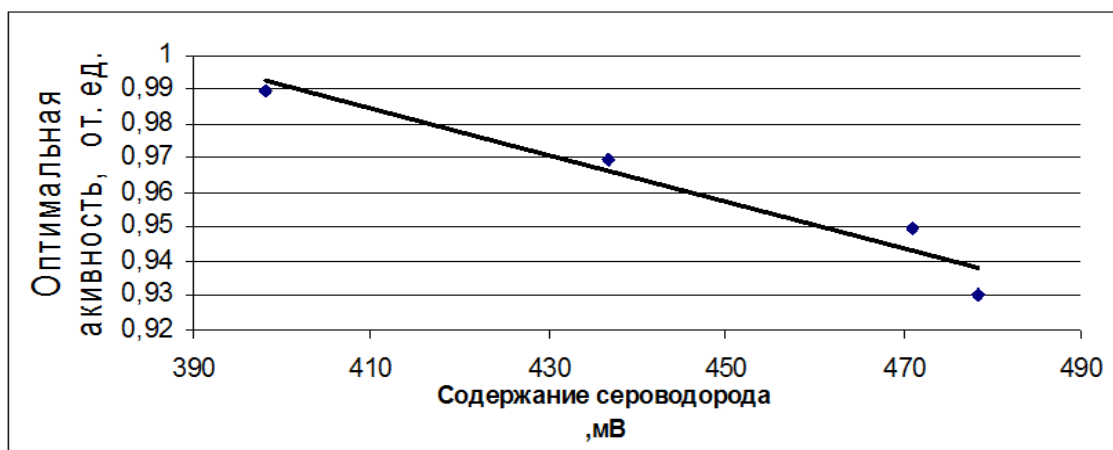


Рисунок 3.6 Влияние содержания сероводорода в гидрогенизате на активность катализатора

Выполненные исследования показали, что хлор-органика превращаясь в  $\text{HCl}$ , способствует десорбции сероводорода с поверхности активных центров катализатора и тем самым повышает активность, что соответственно приводит к увеличению октанового числа (Рис. 3.7).

При этом было установлено, что активация катализатора хлорорганическими соединениями носит пиковый характер (Рис. 9).



Рисунок 3.7 Влияние содержания хлорорганических соединений на активность катализатора в присутствие сероводорода

Подача хлорорганики должна осуществляться в строго дозированных количествах, так как в результате попадания избыточного количества хлора на катализатор происходит повышение кислотности, вследствие чего существенным образом увеличивается скорость реакций гидрокрекинга,

гидрогенолиза и, как следствие, снижение октановых характеристик и выхода целевого продукта.

Из рисунка 3.7 видно, что в результате попадания сероводорода в реакторный блок активность катализатора стала снижаться и к началу февраля 2009 года, путем выхода на расчетное количество подачи ТХЭ, упала практически до 0,8. Однако к концу февраля ее удалось поднять до необходимого уровня без последующего снижения активности, т.к. хлорорганические соединения, превращаясь в хлористый водород способствует десорбции сероводорода с поверхности активных центров катализатора и тем самым повышают активность, что соответственно приводит к увеличению октанового числа катализата.

Установлен интервал расхода хлорорганических соединений в зависимости о степени отравления (1,3-1,8 ppm) при содержании сероводорода от 400 до 490мВ.

Критерием восстановления эксплуатационных свойств является рассчитываемая на модели относительная активность катализатора

Значения оптимальной активности, как показали выполненные исследования, симбатны таким важным показателям как концентрация кокса на катализаторе, концентрация водорода, перепад температуры, концентрация олефинов и циклопентанов в катализате. Приведенные данные говорят о том, что на протяжении восьмого сырьевого цикла подача хлора в реактора риформинга не всегда являлась оптимальной.

Проведенные исследования показали возможность комплексного решения задачи оптимизации работы установки ЛЧ-35-11/1000 прежде всего за счет воздействия на основные управляющие параметры процессом риформинга – температуру и количество подаваемого в реакторный блок хлорорганического реагента. На основании проведенных расчетов можно сделать следующие выводы:

1. Количество подаваемого промотора представлено функциональной зависимостью от термодинамических условий и активности

катализатора, что позволяет осуществить дифференцированный расход хлора в зависимости от температуры и влажности в реакционном объеме, а также от коксонакопления;

2. Полученные зависимости количества хлора на поверхности от температуры говорят о необходимости подачи его именно в третий реактор риформинга, где будет обеспечиваться наиболее полное протекание реакции хлорирования оксида алюминия;

3. Вследствие неравномерной подачи хлора в реакторную зону происходит снижение активности катализатора по сравнению с оптимальной, что вызывает потерю в октанотоннах. Это также будет негативно сказываться в первую очередь на селективность катализатора в отношении целевых реакций процесса риформинга.

### **3.3 Мониторинг и прогнозирование работы реакторного блока процесса каталитического риформинга бензинов**

Основной задачей проведения мониторинга любого каталитического процесса является расчет текущей активности катализатора. Именно этот показатель определяет действующий технологический режим и продолжительность работы установки в текущем сырьевом цикле. Исходя из этого, в первую очередь, необходимо произвести расчет таких показателей как уровень текущей активности катализатора, коксообразование, рассмотреть динамику повышения температуры ввода сырья в реактор Р-102.

Установка каталитического риформинга ЛЧ-35-11/1000 является одним самых значимых объектов на производственном объединении «КИНЕФ». Стабильность работы данной установки определяет производительность установки гидроочистки дизельного топлива ЛЧ-24-9/2000, ГФУ, установок первичной переработки нефти, установки по производству суммарных ксилолов.

Установка ЛЧ-35-11/1000 была запущена в эксплуатацию после регенерации в ноябре 2009 года.

В данной работе представлен полный отчет о работе установки в течение всего восьмого сырьевого цикла.

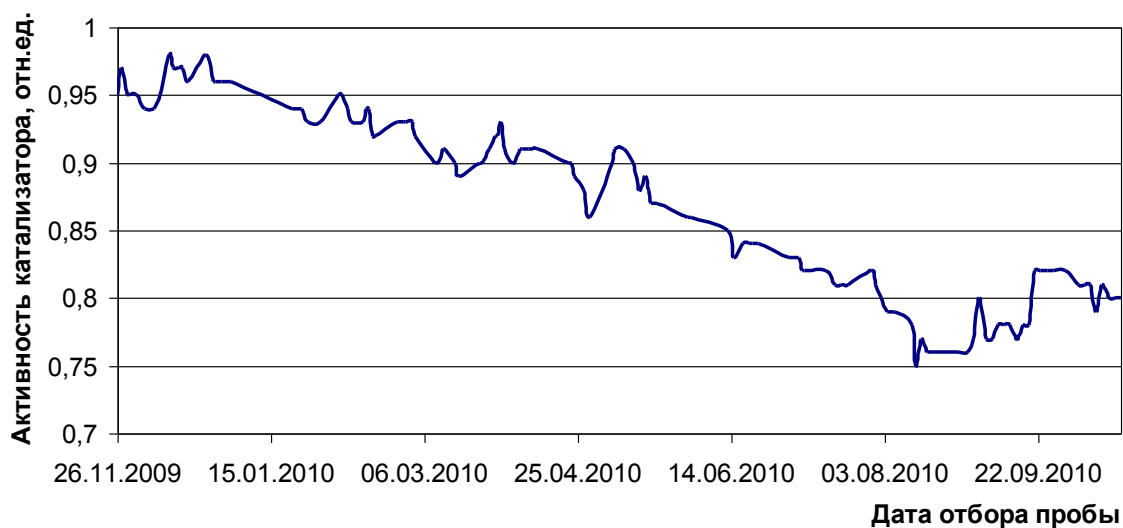


Рис.3.8 Текущая активность катализатора

**Рисунок 1** отражает изменение текущей активности катализатора в период с 24.11.09 по 19.10.2010, т.е. в течение практически всего восьмого сырьевого цикла. Колебания активности катализатора в течение всего исследуемого периода связаны с изменениями норм технологического режима: загрузка установки сырьем, температура ввода сырья в реактор, кратность циркуляции ВСТ, а также с непостоянством углеводородного состава сырья. В целом, можно сделать вывод, что на протяжении восьмого цикла катализатор проявлял высокую стабильность и селективность. За 1 год пробега установки ЛЧ-35-11/1000 без регенерации катализатора его активность снизилась в среднем на 0,2 отн.ед., что является результатом умелой работы инженерно-технического персонала установки. Все вышесказанное также подтверждается равномерной динамикой коксообразования (**рисунок 2**) и скоростью дезактивации катализатора (**рисунок 7**). Подъем активности катализатора в октябре месяце до 0,82 отн.ед. связан с изменением состава сырья, поступающего на переработку:

Таблица 3.4 Состав сырья

| <i>Месяц</i>      | Ноябрь | Январь | Март | Май  | Июль | Сентябрь | Октябрь |
|-------------------|--------|--------|------|------|------|----------|---------|
| Пар/(Нафт+Аром)   | 1,36   | 1,36   | 1,36 | 1,36 | 1,36 | 1,12     | 1,14    |
| Н-Пар/и-Пар сырье | 1,07   | 1,07   | 1,07 | 1,07 | 1,07 | 1,13     | 1,09    |

Данные о коксообразовании представляются необходимыми для оценки стабильности технологического режима данной установки. **Рисунок 2** отражает динамику образования коксовых отложений на катализаторе.

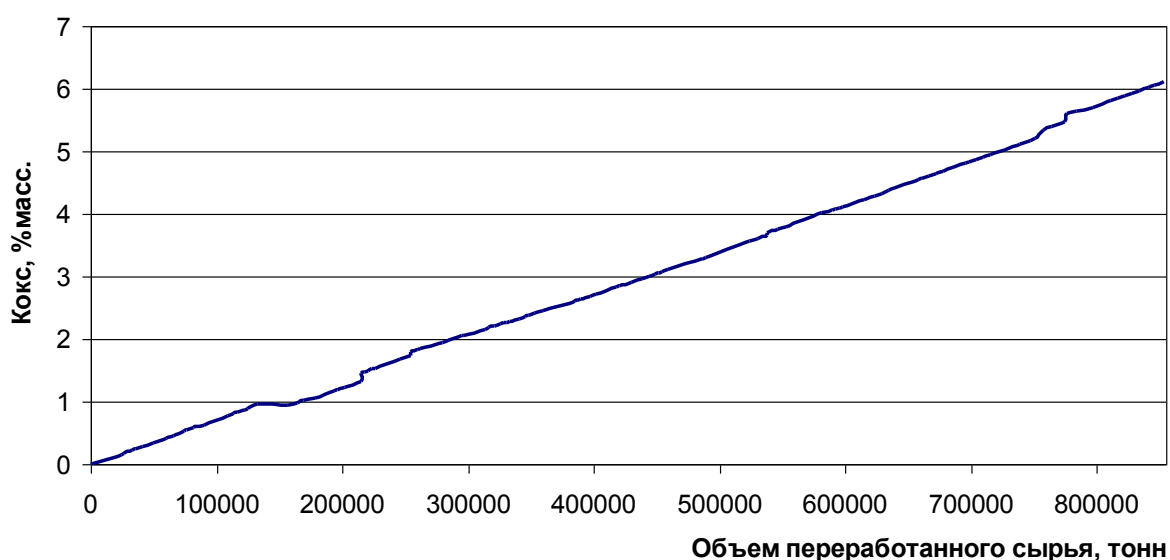


Рис. 3.9 Динамика коксообразования

Исходя из данного графика видно, что на протяжении всего исследуемого периода скорость коксонакопления оставалась относительно не высокой. За 1 год работы катализатора количество коксовых отложений на нем составило 6,11% массовых. Таким образом, можно сделать вывод о том, что установка работает в приемлемом технологическом режиме, который обеспечивает, как требуемый выход, так и заданное качество продукции.

Оптимальная активность – есть активность катализатора в условии равновесия реакций образования коксогенных структур и их гидрирования. Таким образом, на производстве постоянно требуется поддерживать технологический режим на уровне обеспечивающим равенство текущей и

оптимальной активности катализатора. На рисунке 3.10 приведено графическое сравнение текущей и оптимальной активностей.

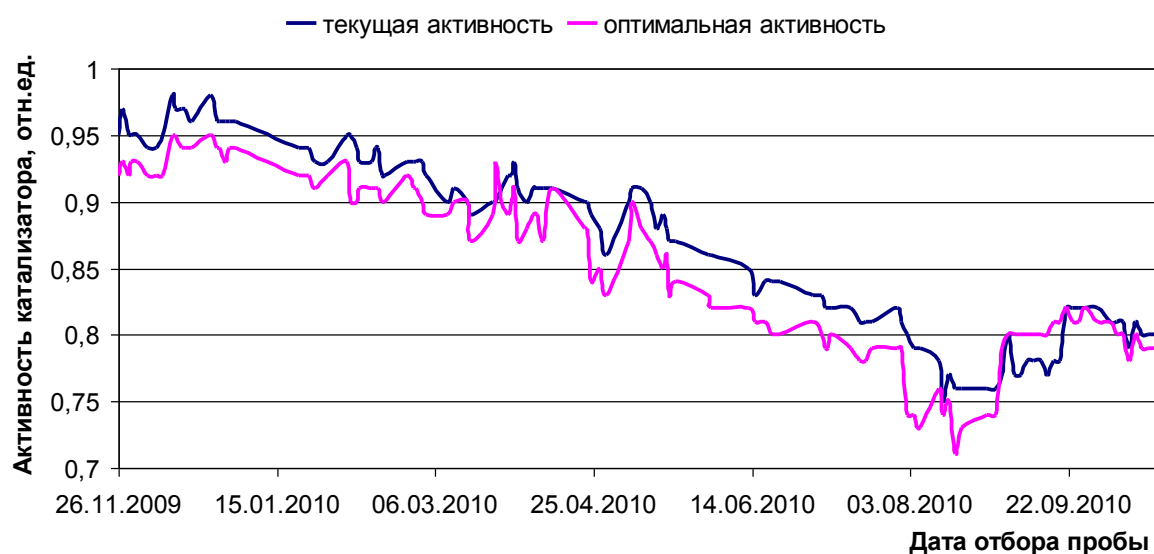


Рис. 3.10 Сравнение текущей и оптимальной активностей

На данном рисунке видно, что технологический режим, заданный на технологической установке режим в начале нового сырьевого цикла, обеспечивал уровень текущей активности близкий по значению к уровню оптимальной активности. Об этом же свидетельствует кривая коксообразования - пологая, без значительных перегибов и равномерная скорость дезактивации катализатора (рис. 3.9). Отклонения представленных на графике кривых минимальны, а значит выход октанотонн целевого продукта в течение всего восьмого сырьевого цикла был близок к максимально возможному при заданных технологических условиях. Это утверждение подтверждает рисунок 3.10.

Задача поддержания текущей активности на уровне максимально близком к оптимальной существенно упрощается при использовании компьютерной моделирующей системы, позволяющей не только производить расчеты по факту, но и выступать в роли советчика инженеру-технологу, помогая тем самым вносить коррективы в режим работы установки с целью его оптимизации.

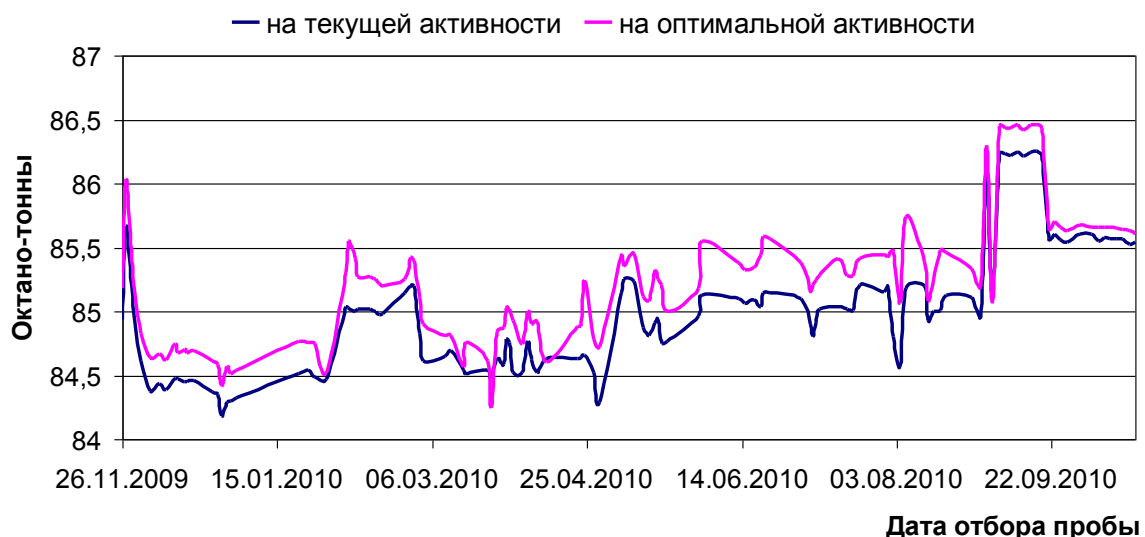


Рис 3.10 Выход целевого продукта при работе на текущей и оптимальной активности

Из данного графика видно, что поддержание режима на уровне, близком к оптимальному способствует также и повышению экономической эффективности процесса – выходу целевого продукта. В целом в течение всего исследуемого периода выход октанотонн целевого продукта был на высоком уровне. Среднее значение количества октанотонн за межрегенерационный цикл – 85, что является отличным показателем, учитывая важность установки ЛЧ-35-11/1000 для всего ПО «Киришинефтеоргсинтез» в целом. Резкий скачок на кривой в октябре месяце, увеличение выхода октанотонн целевого продукта до 86 связан с увеличением активности катализатора до 0,82 отн.ед. вследствие изменения состава перерабатываемого сырья.

Как известно процесс каталитического риформинга обладает, в общем, эндотермичным эффектом и как следствие этого температуру ввода сырья изменяют в зависимости от количества подаваемого сырья для компенсации эндотермического эффекта. Приведенные ниже зависимости на **рисунках 3.11, 3.12** наглядно это отражают.



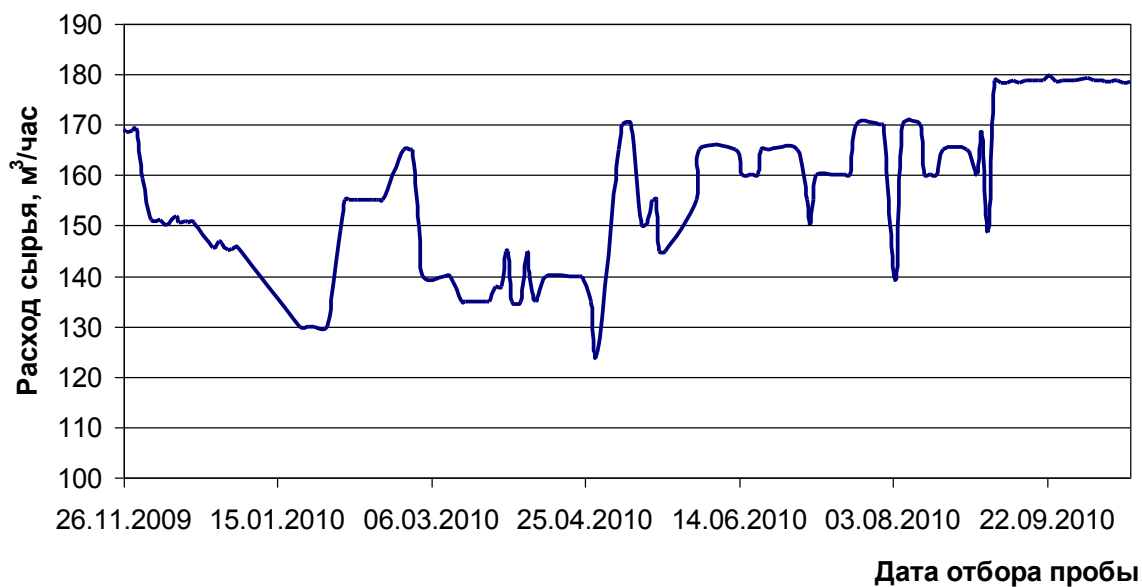


Рис. 3.11 Изменение расхода сырья

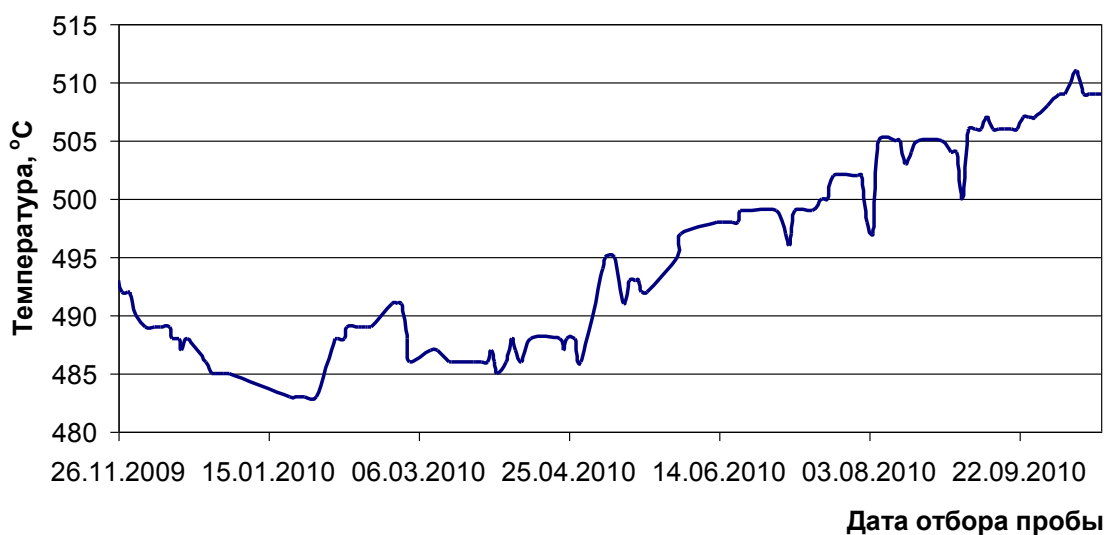


Рис. 3.12 Изменение температуры ввода сырья в реактор

Исходя из полученных графических зависимостей видно, что температура ввода сырья зависит не только от того какой режим необходимо задать для обеспечения получения продукта необходимого качества, но и от количества подаваемого в реактор сырья. В данном случае можно заметить, что поддержание режима работы производилось корректно.

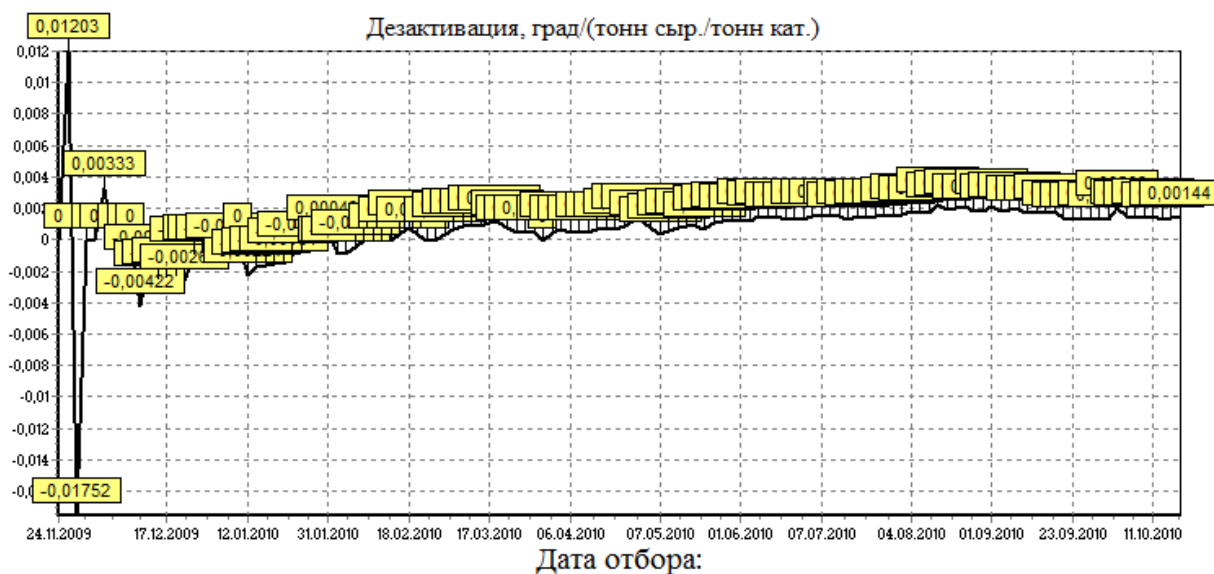


Рис. 3.13 Скорость дезактивации катализатора

Изменение скорости дезактивации катализатора в начале исследуемого периода, а также резкие колебания ее в период с 24.11.09 по 13.12.09 связано с тем, что этот этап соответствовал моменту вывода установки на стационарный режим после очередной регенерации. В этом периоде наблюдалось изменение как загрузки установки сырьем, так и температуры в реакторах. Именно это привело к падению скорости дезактивации катализатора. После вывода установки на стационарный режим скорость дезактивации катализатора стабилизировалась, и постепенно возрастала на протяжении всего сырьевого цикла, что является вполне закономерным и подтверждается равномерной динамикой формирования коксовых отложений на поверхности катализатора (**рисунок 2**). Следует отметить, что такой темп роста скорости дезактивации катализатора подтверждает, что технологический режим, заданный на установке, был максимально близок к оптимальному.

В результате проведенного мониторинга работы установки ЛЧ-35-11/1000 можно сделать следующие выводы:

- На протяжении всего сырьевого цикла катализатора проявлял высокую стабильность и селективность, что подтверждают данные о равномерной динамике коксообразования и скорости его дезактивации.

Активность катализатора в среднем за цикл снизилась на 0,2 отн.ед., количество кокса на поверхности катализатора составляет 6,11% массовых.

- Правильный подбор технологических параметров обеспечивал протекание процесса на уровне максимально близком к оптимальному, что обеспечивало наиболее близкий к максимально возможному выход октанотонн целевого продукта.
- Подъем температуры ввода сырья в реактор до 509°C говорит о необходимости проведения регенерации катализатора в ближайшее время.

## 4 Технико-экономическая оценка перевода установки ЛЧ-35-11/1000 на непрерывную регенерацию с использованием информационно-моделирующего комплекса

### 4.1 Принципиальные схемы установок с непрерывной регенерацией катализатора

#### 4.1.1 Процесс платформинг CCR фирмы UOP

Принципиальная технологическая схема установки с НРК платформинг CCR приведена на рис. 4.1.

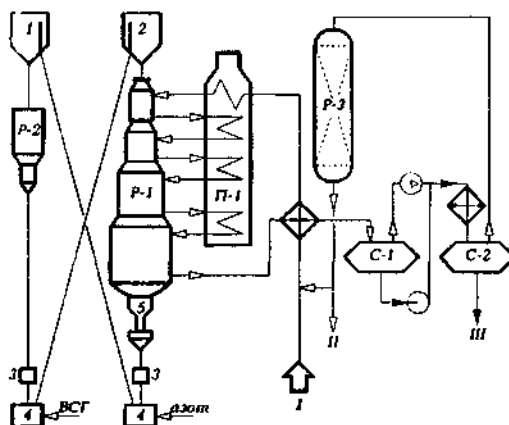


Рисунок 4.1 – Принципиальная технологическая схема установки риформинга непрерывной регенерации катализатора:

1 – бункер закоксованного катализатора; 2 – бункер регенерированного катализатора; 3 – шлюз; 4 – дозатор; 5 – разгрузочное устройство; I – гидроочищенное сырье; II – ВСГ; III – риформат на стабилизацию [15]

Четыре реактора риформинга (P-1) расположены друг над другом и связаны между собой системами переточных труб малого диаметра. Шариковый катализатор диаметром 1,6 мм свободно перетекает под действием силы тяжести из реактора в реактор. Из реактора четвертой ступени через систему затворов с шаровыми клапанами катализатор поступает в питатель-дозатор, откуда азотом подается в бункер закоксованного катализатора узла регенерации и далее в регенератор (P-2).

Поскольку процесс риформинга проводится при пониженном давлении (0,9 – 0,4 МПа), на установках КР НРК применяется иная, чем в схеме рис. 3.1, система операции ВСГ: катализат после реакторов и сырьевого теплообменника поступает в сепаратор низкого давления C-1. Выделившиеся

в нем газовая и жидкая фазы соответственно компрессором и насосом подаются в сепаратор высокого давления С-2 для выделения ВСТ с высокой концентрацией водорода. Стабилизация нестабильного катализата осуществляется по аналогичной рис. 4.1 схеме.

Достоинства современной установки платформинга с непрерывной регенерацией катализатора определяются вертикальным (один над другим) расположением реакторов, регенератором CycleMax и системой катализатора R-134, также как установка с поступенчатым вложением капитала. Современная установка обладает преимуществом работы при самом низком среднем давлении реактора равном  $3,5 \text{ кг/см}^2$ , обеспечивающим максимальный выход  $\text{C}_5^+$  и водорода и, что наиболее важно, максимальную прибыль. Некоторые НПЗ предпочли строительство современной установки платформинга с непрерывной регенерацией катализатора и закрытие и объединение небольших установок риформинга, работающих с высоким давлением.

Эксперименты проводили на промышленном платино-оловянном катализаторе R-32 и на опытных образцах шарикового катализатора ШАП. Размещение установок риформинга с НРК планировалось на ряде конкретных НПЗ, по согласованию с которыми были выполнены исследования по процессу риформинга для различных бензиновых фракций нефтей и газовых конденсатов. Исследованные образцы бензинов отличались как углеводородным, так и фракционным составом. Опыты проводили при давлении 0,5 МПа и жесткости процесса, обеспечивающей получение катализата с ИОЧ 100-105. На основании полученных результатов были заданы данные, необходимые для проектирования установок риформинга с НРК. Разработанная технология обеспечивает получение катализата с ИОЧ 100-105 и выход ароматических углеводородов 60% масс. Единичная мощность установок составляет 600-1200 тыс.т/год, производительность регенератора 350-1000 кг/ч.

#### **4.1.2 Варианты реконструкции установок каталитического риформинга Французского Института Нефти**

#### 4.1.2.1 Основные направления реконструкции установок

Отличительным признаком эксплуатации установок риформинга в мире в последние годы является модернизация существующих установок (прежде всего полурегенеративного типа) с ужесточением технологического режима (снижение давления, увеличение октанового числа продукта до 98-100(ИМ)). Это связано с жесткими экологическими требованиями к качеству бензинов. Они регламентируют снижение содержания бензола до 1%масс., а общей ароматики до 30%. В то же время, октановое число бензина должно быть не менее 95(ИМ). Главная цель процесса каталитического риформинга сегодня – получение высокооктанового компонента бензина с ОЧ = 98–100 (ИМ), при этом снижение давления на установках с неподвижным слоем катализатора до 1.0-1.2 МПа приводит к уменьшению межрегенерационного цикла. Другой вариант модернизации установки данного типа – дооборудование реактором с непрерывной регенерацией, при этом в первых реакторах снижается жесткость и увеличивается срок службы катализатора [14].

Выбор необходимого варианта реконструкции установки каталитического риформинга определяется с одной стороны целью реконструкции: увеличение мощности установки, повышение октанового числа бензина риформинга, увеличение выходов водорода или продуктов, риформинга, или удлинение рабочего цикла установки, а с другой стороны экономическими и технологическими факторами, в том числе возможностью размещения на имеющейся площадке действующей установки нового оборудования.

Ниже приведено описание вариантов реконструкции установок каталитического риформинга, включая эксплуатационные условия, выходы продуктов и экономические показатели

- вариант 1 – реконструкция с использованием технологии дуалформинг;
- вариант 2 – реконструкция с использованием технологии дуалформинг плюс;

- вариант 3 – реконструкция с использованием технологии октанайзинг.

Исследование проводилось Французским Институтом Нефти (ФИН) на установке риформинга производительностью 98,2 т/ч, на которой получают бензин с ИОЧ -100. Возможность увеличения производительности установки в данном исследовании не рассматривалась. Все варианты реконструкции установки риформинга предусматривают снижение рабочего давления по сравнению с традиционной схемой, что дает преимущества по качеству продукта. При снижении давления уменьшается крекируемость углеводородного сырья, что приводит к увеличению выхода продуктов риформинга. Подавляются также реакции деалкилирования, в ходе которых тяжелая ароматика превращается в бензол, что приводит к снижению содержания бензола в продуктах риформинга. Кроме того, снижается давление насыщенных паров и увеличивается выход водорода.

#### **4.1.2.2 Процесс дуалформинг**

ФИН разработал и реализовал в промышленном масштабе процесс дуалформинг, позволяющий реконструировать традиционную установку риформинга с целью получения более высоких выходов продуктов. [17] Во многих случаях может быть достигнуто также значительное улучшение гибкости установки при капитальных затратах, составляющих менее 50% затрат на новую установку каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора. Известно, что уменьшение рабочего давления на установке улучшает выходы продуктов риформинга и в особенности водорода. Однако при этом на установках со стационарным слоем увеличивается закоксовывание катализатора и тем самым значительно снижается его срок службы. Одним из преимуществ процесса дуалформинг является максимальное использование имеющегося оборудования в традиционной технологической схеме установки. В этом процессе предусмотрен монтаж нового реактора с системой непрерывной циркуляции катализатора, интегрированного в имеющуюся реакционную систему.

Требуется также замена теплообменника сырье/продукт, монтаж новой печи и дополнительного компрессора для водорода (рис. 4.2).

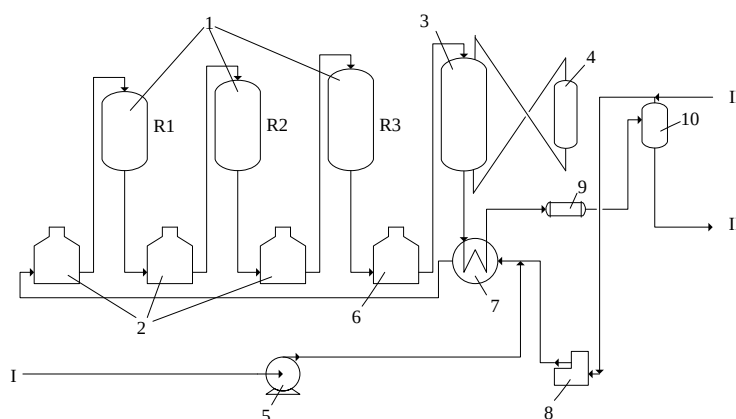


Рисунок 4.2 Схема процесса дуалформинг:

1 – действующие реакторы; 2 – действующие печи, 3 – новый реактор; 4 – регенератор; 5 – сырьевой насос; 6 – новая печь; 7 – новый теплообменник сырье/продукт; 8 – рециркуляционный компрессор; 9 – воздушный холодильник; 10 – сепаратор.

Линии: 1 – сырье; II – водородсодержащий газ; III – нестабилизированный риформинг-бензин [17]

В этом варианте среднее давление в реакторах 1,5 МПа. [17] Чтобы обеспечить необходимый срок службы катализатора, в начале традиционной части устанавливается ловушка для улавливания серы в жидкой фазе. Благодаря использованию системы непрерывной регенерации катализатора, новый реактор может работать в режиме высокой жесткости для достижения требуемого ОЧ.

Процесс дуалформинг позволяет увеличить выходы продуктов риформинга и водорода, а также улучшить качество продукта, приближаясь по этим показателям к процессу с непрерывной регенерацией катализатора, но при более низких капитальных затратах.

#### 4.1.2.3 Процесс октанайзинг

Когда требуется большее увеличение выхода продуктов риформинга и улучшение качества продуктов, ФИН предлагает реконструкцию октанайзинг, при которой существующая реакционная секция полностью заменяется на новую систему с непрерывной регенерацией катализатора. Печи, теплообменник сырье/продукт заменяются, добавляется один



компрессор для циркуляции водорода. Рабочие параметры выбирают так, чтобы можно было использовать рециркуляционный компрессор. Используются имеющиеся сырьевой насос, секции разделения и стабилизации продуктов риформинга.

Оригинальная система циркуляции катализатора в сочетании с контуром непрерывной регенерации позволяют расположить реакторы рядом друг с другом, что обеспечивает минимальные инвестиции и упрощает содержание и текущий ремонт оборудования (рис. 4.3).

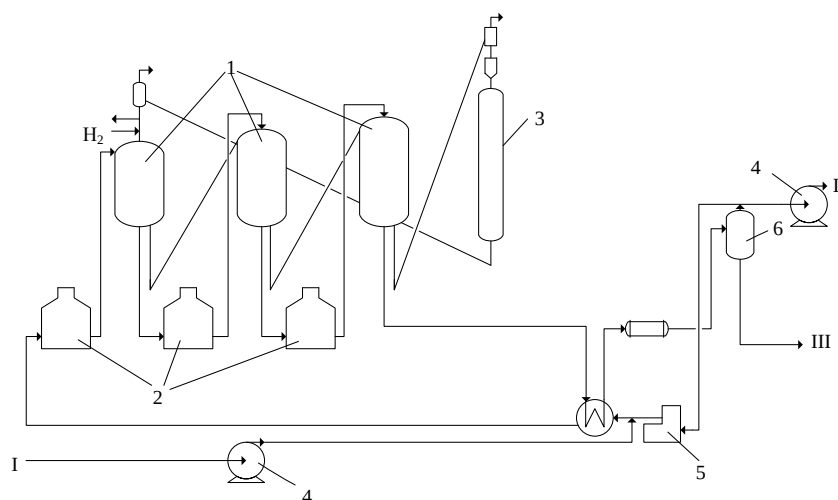


Рисунок 4.3 - Схема процесса октанайзинга:

1 - новые реакторы; 2 - новые печи; 3 - новый регенератор; 4 - сырьевой насос; 5 - рециркуляционный компрессор; 6 - сепаратор.

Линии: 1 - сырье; II - водородсодержащий газ; III - нестабилизированный бензин [17]

Катализатор из последнего реактора направляется в секцию регенерации, где он циркулирует в нисходящем потоке и возвращается в первый реактор. Предусмотрена простая система транспорта катализатора между реакторами с помощью водорода, а между реакторами и регенератором - с помощью азота. На линиях транспорта катализатора не используются задвижки. Характерны очень низкие потери катализатора от истирания. Секция регенерации катализатора состоит из четырех независимых зон: первичного сгорания, конца сгорания, оксихлорирования и прокаливания.

Системы современного контроля и анализа на потоке обеспечивают эффективную регенерацию катализатора. В любой момент времени только ~ 15% катализатора находится в регенераторе и в системе циркуляции катализатора.

К преимуществу процесса октанайзинг относится максимальная гибкость в отношении выходов продуктов риформинга и водорода, а также самое низкое давление из всех вариантов. Все количество катализатора непрерывно регенерируется в отличие от процессов дуалформинг и дуалформинг плюс, в результате чего срок службы катализатора увеличивается по сравнению с другими вариантами.

#### **4.2 Оценка перевода установки ЛЧ-35-11/1000 ООО «КИНЕФ» на процесс дуалформинг с использованием моделирующей системы Томского политехнического университета**

Для оценки эффективности перевода установки на технологию с непрерывной регенерацией был выбран процесс дуалформинг Французского Института Нефти (ФИН) с использованием четырехреакторной схемы – три реактора со стационарным слоем катализатора и новый реактор с непрерывной регенерацией катализатора.

Для оценки эффективности процесса дуалформинг было построено математическое описание и решена обратная кинетическая задача – определены константы скоростей реакций процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора ФИН – процесса дуалформинг (табл. 3.1).

Таблица 4.1 Решение обратной кинетической задачи

| Химические реакции | Относительные константы скоростей реакций процесса дуалформинг |
|--------------------|----------------------------------------------------------------|
| гидрокрекинг н-П   | 0,645                                                          |
| н-П→и-П            | 3,222                                                          |
| н-П→Н-6            | 1,500                                                          |
| гидрокрекинг и-П   | 0,541                                                          |
| и-П→Н-6            | 1,303                                                          |
| н-П→Н-5            | 1,256                                                          |
| и-П→Н-5            | 1,741                                                          |

Очевидно, что благодаря более мягкому режиму в первых трех реакторах значительно увеличатся скорости таких процессов, как изомеризация парафиновых и нафтеновых углеводородов, циклизация парафиновых углеводородов, уменьшится скорость гидрокрекинга парафиновых углеводородов, а благодаря более жесткому режиму в последнем реакторе с непрерывной регенерацией катализатора достигаются высокие значения октанового числа и степени превращения риформата.

Был проведен сравнительный анализ качества бензинов, получаемых по традиционной схеме и по процессу дуалформинг, с использованием компьютерной моделирующей системы «Контроль работы катализатора». Результаты исследования работы установки ЛЧ-35-11/1000 ПО «КИНЕФ» до и после реконструкции представлены на рисунках 4.4-4.7.

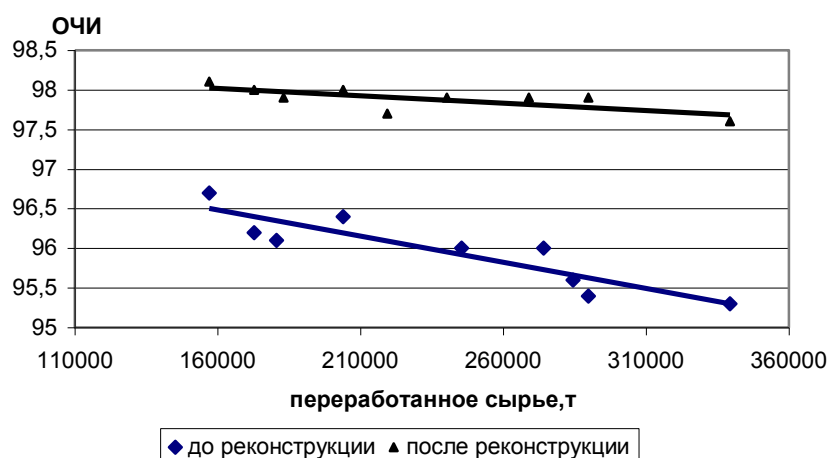


Рисунок 4.4 – Зависимость октанового числа катализата от объема переработанного сырья

В соответствии с результатами, представленными на рис. 3.8, после реконструкции октановое число риформата увеличится в среднем на 2 пункта.

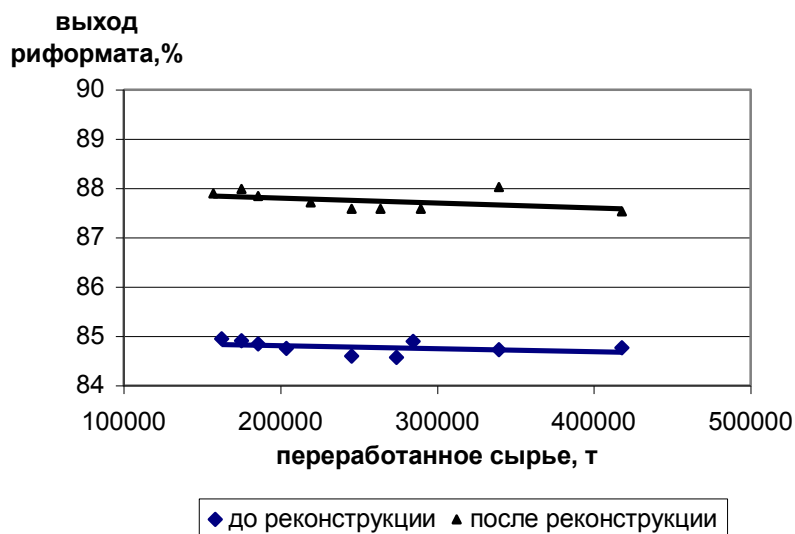


Рисунок 4.5 Зависимость выхода риформата от объема переработанного сырья

В результате снижения рабочего давления выход риформата с высоким октановым числом возрастет в среднем на 2,5%.

В целом оценить эффективность работы установки после реконструкции можно по интегральному показателю октанотонн/100 тонн переработанного сырья.

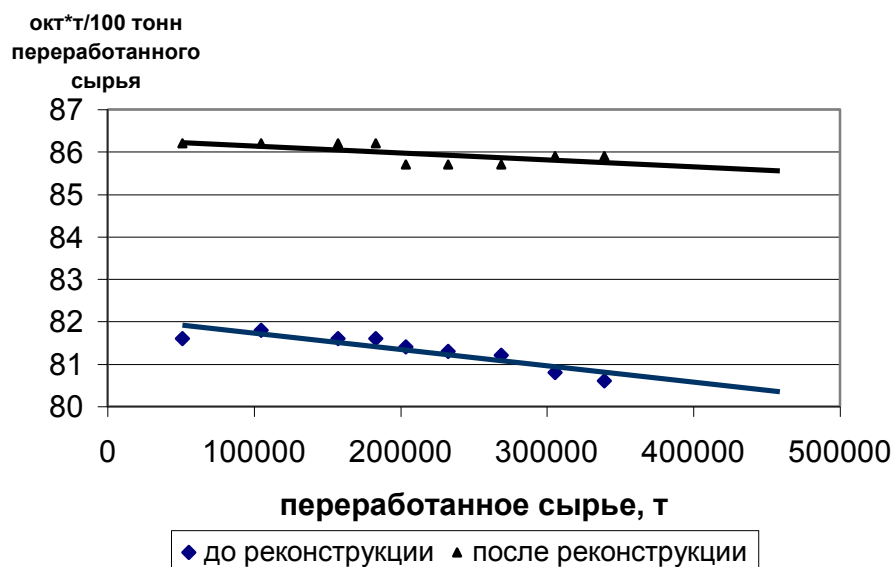


Рисунок 4.6 - Зависимость октано-тонн/100 тонн от объема переработанного сырья

Этот показатель увеличится в среднем на 4 пункта, что подтверждает высокую эффективность процесса дуалформинг в сравнении с традиционной схемой каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора.

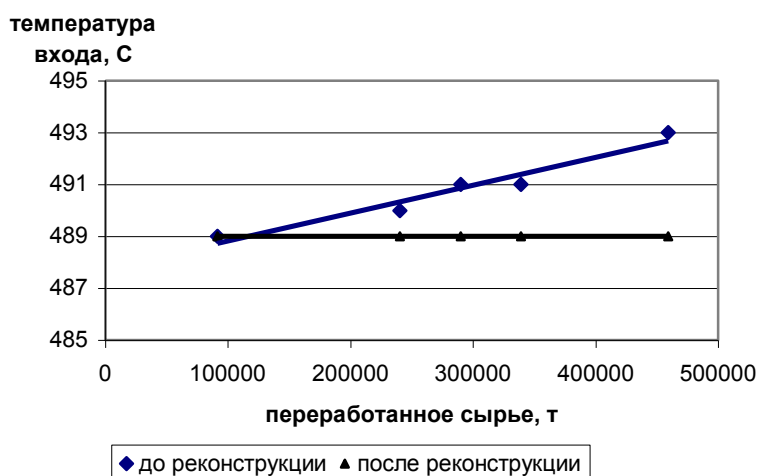


Рисунок 4.7 Зависимость температуры на входе от объема переработанного сырья

Наиболее распространенным критерием оценки стабильности катализатора является изменение температуры, обеспечивающей компенсацию дезактивации катализатора. До реконструкции установки по мере снижения активности катализатора риформинга температуру процесса необходимо было повышать для того, чтобы сохранять на заданном уровне октановое число и выход риформата, но при этом увеличивалось количество кокса на катализаторе. После реконструкции температуру на входе в первый реактор возможно будет поддерживать постоянной на уровне 489 °C (за счет поддержания более жесткого режима в последнем реакторе), что свидетельствует о возможности увеличения межрегенерационного цикла и, соответственно, приводит к снижению себестоимости продукции.

При расчетах будем принимать курс доллара США равным 27 рублей/1 доллар.

По результатам расчетов выберем оптимальный вариант для реконструкции установки ЛЧ-35-11/1000 ООО «КИНЕФ».

### 4.3 Необходимые капитальные вложения и основные показатели работы установок

#### 4.3.1 Перевод на технологию с непрерывной регенерацией катализатора фирмы Аксенс

В таблице 4.2 представлена оценка экономической эффективности предлагаемых вариантов реконструкции с использованием технологии непрерывной регенерации катализатора фирмы Аксенс (Франция) по материалам семинара в г.Москве в марте 2002 г.

Таблица 4.2 Сравнение вариантов реконструкции установки при выработке риформинг-бензина с ИОЧ = 100

| Показатели                                    | База      | Дуал-форминг | Октанайзинг |
|-----------------------------------------------|-----------|--------------|-------------|
| Катализатор                                   | ПР-50, 51 | ПР-51/CR     | CR          |
| Давление, МПа                                 | 1,85      | 1,2          | 0,7         |
| Выход C <sub>5+</sub> , %масс.                | 80        | 84           | 88          |
| Выход водорода, %масс.                        | 2,2       | 2,7          | 3,1         |
| Количество октанотонн продукта на тонну сырья | 80        | 84           | 88          |
| Капиталовложения, млн. долларов               | -         | 15,5         | 35,0        |

#### 4.3.2 Перевод на технологию с непрерывной регенерацией катализатора фирмы UOP – процесс платформинг CCR

В таблице 4.3 дано сравнение современной установки CCR с исходной установкой с периодической регенерацией (представленной в виде базового варианта) и с установкой, проектируемой с возможностью перехода в будущем на риформинг с непрерывной регенерацией катализатора.

Таблица 4.3 - Современная установка платформинга CCR

| Показатели                                                | Типовая установка с периодической регенерацией катализатора R-62 | Степень 2: Полный переход на платформинг CCR (катализатор R-134) | Современный процесс платформинга CCR и катализатор R-134 |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Расход сырья, м <sup>3</sup> /час                         | 139                                                              | 139                                                              | 139                                                      |
| Давление в реакторе, кг/см <sup>2</sup>                   | 21,4                                                             | 7,0                                                              | 3,5                                                      |
| ИОЧ C <sub>5+</sub> без ТЭС                               | 96                                                               | 102                                                              | 102                                                      |
| Межрегенерационный рабочий цикл катализатора, мес.        | 12                                                               | непрерывная работа                                               | непрерывная работа                                       |
| Выход C <sub>5+</sub> , об. %                             | 74,2                                                             | 78,8                                                             | 80,8                                                     |
| Выход H <sub>2</sub> норм. м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> | 141                                                              | 262                                                              | 289                                                      |
| Капвложения, млн. долл.                                   | 25,900                                                           | 41,800                                                           | 47,000                                                   |

Таблица 4.4 - Показатели установок риформинга с НРК

| Показатели                                                      | Установка   |              |        |        |        |
|-----------------------------------------------------------------|-------------|--------------|--------|--------|--------|
|                                                                 | 1           | 2            | 3      | 4      | 5      |
| Мощность по сырью, тыс.т./год                                   | 600         | 1000         | 1200   | 1000   | 700    |
| <i>Сырье</i>                                                    |             |              |        |        |        |
| Фракционный состав, °С                                          | 85-180      | 100-150      | 95-180 | 75-180 | 80-145 |
| Содержание углеводородов, % мас:<br>ароматических<br>нафтеновых | 8,5<br>31,4 | 11,5<br>29,5 | 6,0    | 7,6    | 13,0   |
| <i>Катализат</i>                                                |             |              |        |        |        |
| Октановое число, и.м.                                           | 100         | 100          | 100    | 105    |        |
| Выход, % мас.                                                   | 88,2        | 86,0         | 89,7   | 86,8   | 88,7   |
| Выход ароматических углеводородов, % масс.                      |             |              |        |        | 60,0   |
| <i>Технологический режим</i>                                    |             |              |        |        |        |
| Давление, МПа                                                   | 0,5         | 0,5          | 0,5    | 0,35   | 0,35   |
| Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>                              | 1,8         | 1,8          | 1,8    | 2,0    | 2,0    |
| Кратность циркуляции ВСГ, нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>       | 570         | 570          | 570    | 350    | 350    |
| Загрузка катализатора, т                                        | 42          | 70           | 84     | 63     | 44     |

Основные параметры работы установок по различным вариантам реконструкции фирмы UOP представлены в таблице 4.3.

#### 4.4 Себестоимость выпускаемой продукции

Для расчета себестоимости продукции, вырабатываемой по новой схеме риформирования, воспользуемся данными за 2006 год.

Таблица 4.5 - Себестоимость выработанной продукции на декабрь 2006 года

| Наименование статей расхода                                    | Сумма, руб.          |
|----------------------------------------------------------------|----------------------|
| <b>Сырье, основные материалы и полуфабрикаты собств. пр-ва</b> | <b>8 285 399 338</b> |
| <b>Реагенты</b>                                                | <b>1 355 705</b>     |
| <b>Катализаторы</b>                                            | <b>5 584 563</b>     |
| <b>Топливо и энергия,</b>                                      | <b>572 445 767</b>   |
| <b>в том числе:</b>                                            |                      |
| <b>топливо</b>                                                 | <b>399 250 854</b>   |
| <b>электроэнергия</b>                                          | <b>132 397 225</b>   |
| <b>пар</b>                                                     | <b>26718784</b>      |
| <b>вода</b>                                                    | <b>12630063</b>      |
| <b>сжатый воздух</b>                                           | <b>649 895</b>       |
| <b>азот</b>                                                    | <b>798 946</b>       |
| <b>Зарплата основных произв. рабочих</b>                       | <b>13 115 000</b>    |
| <b>Отчисления на соцстрахование</b>                            | <b>3 194 945</b>     |
| <b>Содержание и эксплуатация оборудования,</b>                 | <b>61 344 721</b>    |
| <b>Внутризаводская перекачка</b>                               | <b>37 779 418</b>    |
| <b>Цеховые расходы</b>                                         | <b>5 863 859</b>     |
| <b>Общезаводские расходы</b>                                   | <b>256 304 354</b>   |
| <b>Попутная продукция (искл.)</b>                              | <b>446 245 925</b>   |
| <b>Производственная себестоимость выработанной продукции</b>   | <b>9 688 633 595</b> |

В 2006 году было переработано 931 470т. сырья, из которого получено 838 310т. катализата.

Себестоимость катализата, вырабатываемого на установке ЛЧ-35-11/1000 составляет 11 557,34 руб/тонну.



Себестоимость автобензина на декабрь 2006года составила:

марки АИ-92 – 10 337, 86 руб/тонну;

марки АИ-95 – 10 961, 77 руб/тонну;

марки АИ-98 – 11 308, 53 руб/тонну;

Отпускная цена автобензина на декабрь 2006года (без учета налогов) составила:

марки АИ-92 – 13 321, 00 руб/тонну;

марки АИ-95 – 15 021, 00 руб/тонну;

марки АИ-98 – 16 371, 00 руб/тонну;

Стоимость одной октанотонны (отпускная цена с завода) по данным на декабрь 2006г.: АИ –92 – 114,793 руб; АИ –96 – 158,116 руб; АИ –98 – 167,051 руб.; средневзвешенная стоимость – 122 руб.

Для расчетов нам также понадобятся данные по выходу и октановому числу катализата, получаемого на непрерывной регенерации. А для оценки экономической эффективности изменения технологической схемы и данные по выходу и октановому числу катализата, вырабатываемого по старой технологической схеме.

Расчеты будут производиться при переработке сырья равной переработке 2006 года.

#### ***Себестоимость октанотонны до реконструкции***

Так как на декабрь 2006года катализатор риформинга проработал на установке ЛЧ-35-11/1000 более 7 лет и его остаточная стоимость на 1 января 2007г. равна нулю, то в дальнейшем при расчетах себестоимости катализата не будем учитывать остаточную стоимость заменяемого катализатора.

Получим катализата – 838 310т., с октановым числом 96,0 п.

октанотонн – 80 477 760.

Себестоимость одной октанотонны –  $9\,688\,633\,595 / 80\,477\,760 = 120,39$  руб

#### ***Себестоимость октанотонны после реконструкции установки***

В структуре себестоимости продукции изменится доля стоимости нового катализатора. Замена катализатора риформинга оценивается в 65 млн. руб. Срок службы катализатора определим 7 лет, следовательно нормативные затраты катализатора составят  $65/7 = 9,29$  млн. руб./год.

Тогда себестоимость всей продукции установки составит:

$$9\,688\,633\,595 - 5\,584\,563 + 9\,290\,000 = \mathbf{9\,692\,339\,032 \text{ руб.}}$$

Количество октанотонн, при выработке 838 310 т. катализата, составит:

| Вариант реконструкции | О.Ч.И.М., п. | Октанотонн                                   |
|-----------------------|--------------|----------------------------------------------|
| Замена на RG-682      | 97           | $838\,310 \cdot 97 = \mathbf{81\,316\,070}$  |
| Дуалформинг           | 98           | $838\,310 \cdot 98 = \mathbf{82\,154\,380}$  |
| Октанайзинг           | 100          | $838\,310 \cdot 100 = \mathbf{83\,831\,000}$ |
| CCR                   | 102          | $838\,310 \cdot 102 = \mathbf{85\,507\,620}$ |

Тогда себестоимость одной октанотонны составит:

| Вариант реконструкции | Себестоимость одной октанотонны, руб.               |
|-----------------------|-----------------------------------------------------|
| Замена на RG-682      | $9\,692\,339\,032 / 81\,316\,070 = \mathbf{119,26}$ |
| Дуалформинг           | $9\,692\,339\,032 / 82\,154\,380 = \mathbf{118,05}$ |
| Октанайзинг           | $9\,692\,339\,032 / 83\,831\,000 = \mathbf{115,68}$ |
| CCR                   | $9\,692\,339\,032 / 85\,507\,620 = \mathbf{113,42}$ |

Себестоимость одной тонны катализата с ОЧ=96 составит:

| Вариант реконструкции | Себестоимость одной тонны катализата, руб. |
|-----------------------|--------------------------------------------|
| Замена на RG-682      | $119,26 \cdot 96 = \mathbf{11\,448,96}$    |
| Дуалформинг           | $118,05 \cdot 96 = \mathbf{11\,332,8}$     |
| Октанайзинг           | $115,68 \cdot 96 = \mathbf{11\,105,28}$    |
| CCR                   | $113,42 \cdot 96 = \mathbf{10\,888,32}$    |

С учетом увеличения расходов:

1) Катализатора (вследствие механического истирания зерен при непрерывной регенерации);

2) На потребление топлива и электроэнергии (вследствие перемещения катализатора по реакторам и регенератору и одновременного проведения регенерации);

3) На содержание оборудования (вследствие более быстрого эрозионного износа стенок);

≈ на 15 (дуалформинг) и 30% (октанайзинг и CCR), себестоимость одной тонны катализата с О.Ч.И.М. 96,0 п составит.

| Вариант<br>реконструкции | Себестоимость одной тонны<br>катализата, руб. |
|--------------------------|-----------------------------------------------|
| Замена на RG-682         | <b>11 448,96</b>                              |
| Дуалформинг              | <b>11 561,25</b>                              |
| Октанайзинг              | <b>11 662,18</b>                              |
| CCR                      | <b>11 445,22</b>                              |

#### **4.5 Определение дохода от перевода установки на непрерывную регенерацию**

Для определения дохода от перевода установки на непрерывную регенерацию, рассмотрим все четыре варианта реконструкции установки, начиная с 2008 года.

Для определения движения денежных средств по годам при работе на старом катализаторе, в структуре себестоимости катализата установки сохраним статью расхода на катализаторы, равной 5 584 563 руб/год. Эта сумма необходима:

1. Для покрытия рисков, связанных с возможным резким падением активности катализатора, так как в настоящее время катализатор проработал более 7 лет;

2. На покрытие возможного увеличения затрат на топливо и эл. энергию для поддержания активности катализатора на требуемом уровне;
3. На покрытие затрат, связанных с возможным увеличением времени на регенерацию катализатора.

Таблица 4.5 - Движение денежных средств при действующем катализаторе

|                                 | 2008г.   | 2009г.   | 2010г.   | 2011г.   | 2012г.   | 2013г.   | 2014г.   | 2015г.   | 2016г.   |
|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Объем реализации, млн.руб.      | 11802,06 | 11802,06 | 11802,06 | 11802,06 | 11802,06 | 11802,06 | 11802,06 | 11802,06 | 11802,06 |
| Текущие расходы, млн.руб.       | 9688,63  | 9688,63  | 9688,63  | 9688,63  | 9688,63  | 9688,63  | 9688,63  | 9688,63  | 9688,63  |
| Единовременные расходы млн.руб. | нет      | нет      | нет      | нет      | нет      | нет      | нет      | нет      | нет      |
| Прибыль млн.руб.                | 2113,43  | 2113,43  | 2113,43  | 2113,43  | 2113,43  | 2113,43  | 2113,43  | 2113,43  | 2113,43  |
| Чистая прибыль млн.руб.         | 1606,21  | 1606,21  | 1606,21  | 1606,21  | 1606,21  | 1606,21  | 1606,21  | 1606,21  | 1606,21  |

Таблица 4.6 - Движение денежных средств после реконструкции.

|                                     | Вар. | 2008г.   | 2009г.   | 2010г.   | 2011г.   | 2012г.   | 2013г.   | 2014г.   | 2015г.   | 2016г.   |
|-------------------------------------|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Доход (объем реализации), млн. руб. | 1    | 11863,53 | 11863,53 | 11863,53 | 11863,53 | 11863,53 | 11863,53 | 11863,53 | 11863,53 | 11863,53 |
|                                     | 2    | 11802,06 | 11970,88 | 11970,88 | 11970,88 | 11970,88 | 11970,88 | 11970,88 | 11970,88 | 11970,88 |
|                                     | 3    | 11802,06 | 11802,06 | 12239,33 | 12239,33 | 12239,33 | 12239,33 | 12239,33 | 12239,33 | 12239,33 |
|                                     | 4    | 11802,06 | 11802,06 | 12484,11 | 12484,11 | 12484,11 | 12484,11 | 12484,11 | 12484,11 | 12484,11 |
| Текущие расходы, млн. руб.          | 1    | 9697,75  | 9697,75  | 9697,75  | 9697,75  | 9697,75  | 9697,75  | 9697,75  | 9697,75  | 9697,75  |
|                                     | 2    | 9688,63  | 9691,91  | 9691,91  | 9691,91  | 9691,91  | 9691,91  | 9691,91  | 9691,91  | 9691,91  |
|                                     | 3    | 9688,63  | 9688,63  | 9873,55  | 9873,55  | 9873,55  | 9873,55  | 9873,55  | 9873,55  | 9873,55  |
|                                     | 4    | 9688,63  | 9688,63  | 9594,64  | 9594,64  | 9594,64  | 9594,64  | 9594,64  | 9594,64  | 9594,64  |
| Единовременные расходы млн. руб.    | 1    | 65,0     | нет      | нет      | нет      | нет      | нет      | нет      | нет      | нет      |
|                                     | 2    | 418,5    | нет      | нет      | нет      | нет      | нет      | нет      | нет      | нет      |
|                                     | 3    | 472,5    | 472,5    | нет      | нет      | нет      | нет      | нет      | нет      | нет      |
|                                     | 4    | 634,5    | 634,5    | нет      | нет      | нет      | нет      | нет      | нет      | нет      |
| Прибыль млн.руб.                    | 1    | 2100,78  | 2165,78  | 2165,78  | 2165,78  | 2165,78  | 2165,78  | 2165,78  | 2165,78  | 2165,78  |
|                                     | 2    | 2113,43  | 1860,47  | 2278,97  | 2278,97  | 2278,97  | 2278,97  | 2278,97  | 2278,97  | 2278,97  |
|                                     | 3    | 2113,43  | 2113,43  | 1420,78  | 2365,78  | 2365,78  | 2365,78  | 2365,78  | 2365,78  | 2365,78  |

|                                           | Вар. | 2008г.  | 2009г.  | 2010г.  | 2011г.  | 2012г.  | 2013г.  | 2014г.  | 2015г.  | 2016г.  |
|-------------------------------------------|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|                                           | 4    | 2113,43 | 2113,43 | 1260,89 | 2529,89 | 2529,89 | 2529,89 | 2529,89 | 2529,89 | 2529,89 |
| Чистая<br>прибыль<br>млн. руб.            | 1    | 1596,59 | 1645,99 | 1645,99 | 1645,99 | 1645,99 | 1645,99 | 1645,99 | 1645,99 | 1645,99 |
|                                           | 2    | 1606,21 | 1413,96 | 1732,02 | 1732,02 | 1732,02 | 1732,02 | 1732,02 | 1732,02 | 1732,02 |
|                                           | 3    | 1606,21 | 1606,21 | 1079,79 | 1797,99 | 1797,99 | 1797,99 | 1797,99 | 1797,99 | 1797,99 |
|                                           | 4    | 1606,21 | 1606,21 | 958,28  | 1922,72 | 1922,72 | 1922,72 | 1922,72 | 1922,72 | 1922,72 |
| Прирост<br>чистой<br>прибыли<br>млн. руб. | 1    | -9,62   | 39,78   | 39,78   | 39,78   | 39,78   | 39,78   | 39,78   | 39,78   | 39,78   |
|                                           | 2    | -418,5  | -192,25 | 125,81  | 125,81  | 125,81  | 125,81  | 125,81  | 125,81  | 125,81  |
|                                           | 3    | -472,5  | -945    | -526,42 | 191,78  | 191,78  | 191,78  | 191,78  | 191,78  | 191,78  |
|                                           | 4    | -634,5  | -1269   | -647,93 | 316,51  | 316,51  | 316,51  | 316,51  | 316,51  | 316,51  |

Показатели считали по формулам:

$$\text{Доход: } D = \frac{Q_{\text{перераб.}} * \text{Выход} \cdot \text{кат} - \text{та}}{100\% *} * O.Ч. * C_{\text{октанотонны}}$$

Текущие расходы:

$$T.P. = \frac{Q_{\text{перераб.}} * \text{Выход} \cdot \text{кат} - \text{та}}{100\%} * C/c_{1m. \text{кат} - \text{та}}$$

$$\text{Прибыль: } P = D - T.P.$$

$$\text{Чистая прибыль: } Pч = P - 24\%$$

#### 4.6 Экономическая эффективность инвестиционного проекта

Принимаем:

1. Норма дисконта  $E=0,2$  (20%)
2. Цена и заработанная плата будут неизменны.
3. Объем реализуемой продукции будет постоянный.

Таблица 4.7 – ЧДД по различным вариантам реконструкции

|                                                                    | Вар. | 2008г  | 2009г.  | 2010г. | 2011г. | 2012г. | 2013г. | 2014г. | 2015г. | 2016г. |
|--------------------------------------------------------------------|------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Прирост<br>чистой<br>дисконтиро-<br>ванной<br>прибыли<br>млн. руб. | 1    | 39,78  | 33,15   | 27,63  | 23,02  | 19,22  | 15,98  | 13,32  | 11,10  | 9,25   |
|                                                                    | 2    | 0      | 125,81  | 104,84 | 87,37  | 72,81  | 60,78  | 50,53  | 42,13  | 35,11  |
|                                                                    | 3    | 0      | 0       | 191,78 | 159,82 | 133,18 | 110,98 | 92,65  | 77,02  | 64,23  |
|                                                                    | 4    | 0      | 0       | 316,51 | 263,76 | 219,80 | 183,17 | 152,90 | 127,11 | 106,00 |
| ЧДД<br>млн. руб.                                                   | 1    | -9,62  | 23,53   | 51,16  | 74,18  | 93,4   | 109,38 | 122,7  | 133,8  | 143,05 |
|                                                                    | 2    | -418,5 | -192,25 | -87,41 | -0,04  | 72,77  | 133,55 | 184,08 | 226,21 | 261,32 |

|  |   |        |       |         |         |         |         |        |        |        |
|--|---|--------|-------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|
|  | 3 | -472,5 | -945  | -526,42 | -366,6  | -233,42 | -122,44 | -29,79 | 47,23  | 111,46 |
|  | 4 | -634,5 | -1269 | -647,93 | -384,17 | -164,37 | 18,8    | 171,7  | 298,81 | 404,81 |

Таблица 4.8 - Показатели экономической эффективности рассмотренных проектов

| Вариант реконструкции | ЧДД, млн. руб. | ИД, ед. | ВНД, % | Срок окупаемости, лет. |
|-----------------------|----------------|---------|--------|------------------------|
| Замена на RG-682      | 143,05         | 6,64    | 207    | 1,63                   |
| Дуалформинг           | 261,32         | 1,35    | 102    | 4,33                   |
| Октанайзинг           | 111,46         | 0,42    | 38     | 6,93                   |
| CCR                   | 404,81         | 1,1     | 116    | 6,01                   |

Оценка экономической эффективности инвестиционного проекта производилась с использованием следующих показателей:

- чистый дисконтированный доход (ЧДД);
- индекс доходности (ИД);
- внутренняя норма доходности (ВНД);
- срок окупаемости;

$$1. \text{ ЧДД} = \sum_{t=0}^T (R_t - Z_t^*) \cdot \frac{1}{(1+E)^t} - K$$

где:  $R_t$  - результаты, достигнутые на  $t$ -м шаге расчета;

$Z_t^*$  - затраты на  $t$ -ом шаге при условии, что в них не входят капитальные вложения;

$K$  - сумма дисконтированных капитальных вложений, то есть

$$K = \sum_{t=0}^T K_t \cdot \frac{1}{(1+E)^t}$$

$$2. \text{ ИД} = \frac{\text{ДНП}}{\text{ДКВ}} = \frac{\sum_{i=0}^T (R_t - Z_t^*) \frac{1}{(1+E)^t}}{\sum_{i=0}^T K_t \frac{1}{(1+E)^t}}.$$

3. Внутренняя норма рентабельности определяется из соотношения ЧДД=0 методом интерполяции или подбором:

4. Срок окупаемости:

$$\sum_{t=0}^T (R_t - 3_t^*) \cdot \frac{1}{(1 + 0,3)^t} - \sum_{t=0}^{T'} K_t \cdot \frac{1}{(1 + 0,3)^t} \gg 0$$

Построим график окупаемости инвестиционных проектов по четырем вариантам реконструкции установки (приложение 1) с учетом времени, необходимого для проектирования, закупки оборудования и материалов, и монтажа (таблица 4.9).

Таблица 4.9 – Количество лет, необходимых для проектирования и реконструкции установки.

| Вариант реконструкции | Время реализации инвестиционного проекта, лет. | Время, необходимое для реконструкции установки, мес. |
|-----------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Замена катализатора   | 0                                              | 0                                                    |
| Дуалформинг           | ≈1,0                                           | ≈3                                                   |
| Октанайзинг           | ≈2,0                                           | ≈6                                                   |
| CCR                   | ≈2,0                                           | ≈6                                                   |

Из графика окупаемости (приложение 1) видно, что экономически наиболее эффективными являются варианты реконструкции – дуалформинг и CCR.

Учитывая загруженность установки по месяцам за последние 3 года (приложение 3), уменьшение ЧДД, связанного с простоем установки на период реконструкции (таблица 4.9), составит около 699 млн. руб. (для варианта дуалформинг) и около 803,1 млн. руб. (для варианта CCR). Тогда кривая окупаемости примет вид (приложение 2).

На основании проведенных расчетов можно сделать следующие выводы:

1. Выполненный анализ технико-экономических показателей эксплуатации установки (с катализатором RG-492/582) показал, что его активность, выход катализата, октановое число соответствуют гарантированным параметрам (катализатор эксплуатируется с 1999г).
2. Для технико-экономической оценки замены катализатора был выбран катализатор RG-682 фирмы Аксенс.
3. Для технико-экономической оценки перевода установки ЛЧ-35-11/1000 на непрерывную регенерацию катализатора были выбраны три основных на сегодняшний день варианта реконструкции:
  - дуалформинг (Французский Институт Нефти);
  - октанайзинг (Французский Институт Нефти);
  - CCR (UOP).



4. Проведенные расчеты показали, что экономически наиболее эффективным является вариант реконструкции ССР:

ЧДД=404,81 млн. руб.; ИД=1,1 ед; ВНД=116%, срок окупаемости - 6 лет.

На втором месте – дуалформинг:

ЧДД=261,32 млн. руб.; ИД=1,35 ед; ВНД=102%, срок окупаемости 4,3 года.

На третьем месте – октанайзинг:

ЧДД=111,46 млн. руб.; ИД=0,42 ед; ВНД=38%, срок окупаемости 6,9 лет.

5. Проанализировав загруженность работы установки ЛЧ-35-11/1000 с 2004г. по 2006г. включительно, можно сказать, что установка работала в среднем на 87% от максимально возможной загрузки. Простой установки на период реконструкции уменьшает ЧДД инвестиционных проектов на 699 млн. руб. (для варианта дуалформинг) и на 803,1 млн. руб. (для варианта ССР). С учетом этого ЧДД наиболее эффективных вариантов дуалформинг и ССР за 9 лет составят минус 211,09 млн. руб. и минус 398,29 млн. руб. соответственно, а срок окупаемости обоих проектов составит более 10 лет.

При этом расчеты показали преимущество варианта реконструкции под процесс ССР. Технико-экономические показатели работы установки риформинга ЛЧ-35-11/1000 с применением технологии непрерывной регенерации катализатора выше, чем с применением традиционной схемы с периодической регенерацией. Однако, при отсутствии на предприятии эквивалентного резерва мощностей по процессу риформинга, делает эти инвестиционные проекты реконструкции неэффективными (Рис. 13).

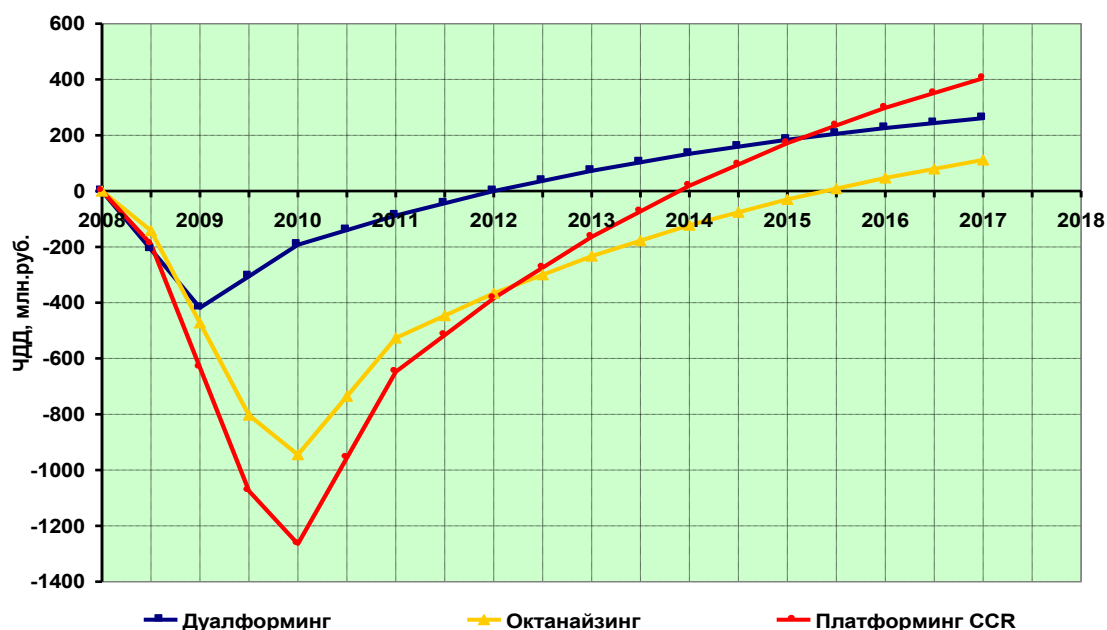


Рисунок 4.8 График окупаемости инвестиционных проектов без учета простоя установки

По результатам расчетов рекомендовано выполнить замену катализатора.

Строительство новых мощностей риформинга следует осуществлять по схеме с технологией непрерывной регенерации катализатора по варианту платформинга CCR.

### **Основные выводы:**

1. Информационно-моделирующий комплекс на основе компьютерной системы контроля работы катализатора и единой тематической заводской базы данных, позволяет проводить непрерывный мониторинг работы реакторов, повысить ресурсоэффективность производства путем оптимизации условий работы реактора и технологической схемы установки большой единичной мощности, а также применить разработанную методику дополнительной подачи

- хлорорганических соединений в реактор риформинга в условиях отравления серой.
2. Хлорорганические соединения, превращаясь в хлористый водород способствуют десорбции сероводорода с поверхности активных центров катализатора и, тем самым, повышают активность, селективность и стабильность катализатора, что соответственно приводит к увеличению октанового числа катализата.
  3. Разработанная и программно реализованная методика дополнительной подачи хлорорганических соединений в реактор и восстановление отравленных активных центров обеспечивает повышение селективности протекания реакции изомеризации циклопентанов в циклогексаны и снижение образования кокса из алкициклопентадиенов.
  4. Показано, что интервал расхода хлорорганических соединений составляет 1,3-1,8 ppm в зависимости от степени отравления при содержании сероводорода в сырье от 400 до 490мВ.
  5. Критерием восстановления эксплуатационных свойств является рассчитываемая, с использованием разработанного ИМК, относительная активность катализатора, которая может изменяться в интервале  $0,5 \div 1,0$  в зависимости от углеводородного состава перерабатываемого сырья и технологического режима работы реактора(температура, давление, скорость подачи сырья).
  6. Непрерывный мониторинг установки ЛЧ-35-11/1000 с применением компьютерной системы контроля работы катализатора использует в качестве начальных данных технологические параметры ведения процесса и покомпонентный состав сырья и катализата, представляемые информационной системой.
  7. Техничко-экономическая оценка перевода установки ЛЧ-35-11/1000 на непрерывную регенерацию катализатора в условиях заданных режимов работы (загрузка по сырью – 160м<sup>3</sup>/час, О.Ч.И.М. – 98-102п.п.,

давление от 0,35 до 2,2МПа) показала преимущество варианта реконструкции под процесс CCR. Техничко-экономические показатели работы установки риформинга ЛЧ-35-11/1000 с применением технологии непрерывной регенерации катализатора выше, чем с применением традиционной схемы с периодической регенерацией.

Вместе с тем, при отсутствии на предприятии эквивалентного резерва мощностей по процессу риформинга эти инвестиционные проекты реконструкции становятся неэффективными.

8. По результатам расчетов рекомендовано строительство новой установки Л-35-11/1000 с технологией непрерывной регенерации катализатора.

### Список литературы

1. Сомов В.Е., Садчиков И.А., Шершун В.Г., Уореляков Л.В., Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий / Под ред. В.Е. Сомова. Москва.: «ЦНИИТЭнефтехим», 2002.
2. Садчиков И.А., Сомов В.Е., Колесов М.Л., Балукowa В.А. Экономика химической отрасли: Учеб. пособие для вузов/ Под ред. проф. Садчикова И.А. – СПб.: Химиздат, 2000.
3. Сомов В.Е. Стратегическое управление нефтеперерабатывающими предприятиями. – СПб.: Химиздат, 1999.
4. А.И. Луговской, С.А. Логинов, П. М. Ващенко, С.А. Макеев Опыт модернизации установок риформинга, ХТТМ, 2000, №5 с.
5. Г.Ф. Кузовлев, А.Е. Платонов, О.Д. Акопов, М.В. Трушин Модернизация установки каталитического риформинга, ХТТМ, 1998, №2 с.
6. С.Г. Кращук, Б.Б. Жарков, В.В. Бурлов и др. Эксплуатация установки каталитического риформинга Л-35-11/1000 ОАО «АНХК», Нефтепереработка и нефтехимия, 2003 г., №8, с.10-12.
7. В. Веселкин, О. Дуров, Г. Васильев и др. Совершенствование эксплуатационных характеристик установок риформинга полурегенеративного типа компании ЛУКОЙЛ, Нефтепереработка и нефтехимия, 2003 г., №9, с.25-28.
8. А.В. Костенко, Е. В. Феркель Освоение новых катализаторов – направление развития отечественной нефтепереработки, Нефтепереработка и нефтехимия, 2004-№4 с.43-44
9. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы. – Томск: STT, 2000. – 192с.
10. В.Ю. Бортов, Д.И. Гаранин, В.Ю. Геогриевский и др. Сравнительные испытания катализаторов риформинга фирмы «Аксенс»,

11. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. — Л.: Химия, 1985. — 224 с.
12. Ластовкин Г.А. Справочник нефтепереработчика. — Л.: Химия, 1986. — 648 с.
13. Гуляев В.А., Ластовкин Г.А., Ротнер Е.М. и др. Промышленные установки каталитического риформинга. — Л.: Химия, 1984. — 232 с.
14. Сеньков Г.М., Козлов Н.С. Промышленные катализаторы риформинга. — Минск: Наука и техника, 1986. — 264 с.
15. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. — М.: Химия, 1976. — 312 с.
16. Tennison S.R. // Chemistry in Britain. — 1982. — Vol. 17, № 11. — P. 536-540.
17. Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Смидович ЕД. Производство высокооктановых бензинов. — М.: Химия, 1981. — 224 с.
18. Рабинович Г.В., Левинтер М.Е., Беркович М.Н. Оптимизация процесса каталитического риформинга с целью снижения энергопотребления. — М., 1985. — 64 с.
19. Литлл М.Г. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. — М.: Мир, 1979. — 510 с.
20. Mazin G.B., Froment G.F. // Chem. Eng. Sci. - 1982. - Vol. 37, № 5. - P. 759-773.
21. Андреевский В.В. Моделирование и оптимальное управление реакторным блоком установки каталитического риформинга: Дис. ... канд. техн. наук. — Л., 1982.
22. Хьюз Р. Дезактивация катализаторов. — М.: Химия, 1989. — 280 с.
23. Smith P.B. // Chem. Eng. Prog. - 1959. - Vol. 55, № 6. - P. 73—76.
24. Крейн Дж. и др. Труды 4-го Междунар. нефтяного конгресса. — М.: Гостоптехиздат, 1961. — Т. 3. — С. 34.

25. Бесков В.С., Кравцов А.В. и др. Синтез оптимального реакторного блока процесса каталитического риформинга бензинов // Химические реакторы. — Гродно, 1986. — Т. 3. — С. 152—155.
26. Doornbor A.E. e.a. Proper selection of catalyst and process variables: The key to increased catalytic reforms profitability // Petrobres Hydrotreaking and Catal. Reforming Conf. Sept. 3; 1983, Teresopolis. — Paper X. — P. 1—40.
27. Хуттер Т. Разработка кинетической модели реакций каталитического риформинга: Дис. ... канд. техн. наук. — Л., 1982. — 288 с.
28. Островский Н.М., Соколов В.П., Аксенова Н.В., Лукьянов Б.Н. Кинетика риформинга бензиновых фракций и математическая модель процесса // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Химреактор-10". — Куйбышев; Тольятти, 1989. — Кн. 1. — С. 49—54.
29. Кравцов А.В. и др. Моделирование процесса каталитического риформинга бензинов: Тсмат. обзор. — М., 1990. — 70 с.
30. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. — М.: Мир, 1981. — 280 с.
31. Фельтер И. Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. — Новосибирск Наука. Сиб. отд-ние, 1978. — Ч. 2. - С. 53.
32. Сулимов АД. Каталитический риформинг бензинов. — М.: Химия, 1973. — 303 с.
33. Pan Yun, Yang Xi-Yao, Pang Ij // React. Vincit. Catal. Let. — 1988. — Vol. 37, № 2. — P. 469-476.
34. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. — М.: Мир, 1969. — 448 с.
35. Дженнинс Дж.Х., Стефенс Т.У. Кинетика процесса каталитического риформинга // Нефть, газ и химия за рубежом. — 1990. — № 11. — С. 121-126.
36. Pones V., Botman M.I.P. Dehydrocyclization of n-hexane and the possible role of Pt-ions // Abstr. Par 194th ACS Nat. Meet.: Amer. Chem. Soc. — New Orleans, La, Aug. 30 — Sept. 4, 1987. — Washington, 1987. - P. 941.
37. Paal Z., Menon P.G. // Catal. Rev. - 1983. — Vol. 25, № 2. -P. 229-324.

38. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. — М.: Высш. шк., 1988. - 469 с.
39. Belyi A.S., Smolikov M.D., Ostrovsky N.M. et al. // *React. Kinet. Catal. Let.* — 1988. - Vol. 37, № 2. - P. 437—462.
40. Frank I.P., Boumonviue G.P., Anunour F. Dehydrocyclization of paraffins on industrial cat-reforming catalysts // *Catal. Cone. Appl: 9th Nat. Symp. Catal.*, Dec. 15—17, 1988: Prepr. Invit. and Contrib. Par. Oral Sess. - New Delhi, 1988. - P. orl2/2 - orl2/8.
41. Заботин Л.И. Изучение механизма превращения углеводородов методом отправления алюмоплатинового катализатора: Дис. ... кан, хим. наук. — Куйбышев, 1970.
42. Ильин В.Ф. Ароматизация алканов состава  $C_7$  и  $C_9$  в присутствии алюмоплатинового катализатора: Дис. ... канд. хим. наук. — Саратов, 1975.
43. Паал З., Чичери Ш. Каталитические реакции циклизации углеводородов: Пер. с венгр. И.В. Мишина. — М.: Мир, 1988. — 265 с.
44. Biswas J., Bickle J.M. // *Catal. Rev. Sci. Eng.* - 1988. - Vol. 3( № 2. - P. 161-247.
45. Плешкова О.Е. Математическое моделирование процесса каталитического риформинга бензинов: Дис. ... канд. техн. наук. — ТОМСИ 1984. - 160 с.
46. Гейтс В., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. — М., 1981. - 398 с.
47. Войцеховский Б.В., Корма А. Каталитический крекинг. — М.: Химия, 1990. - 152 с.
48. Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1982. — 268 с.
49. Дуплякин В.К., Белый А.С., Островский Н.М. и др. Новые данные о состоянии и каталитических свойствах платины в катализаторах риформинга // *Докл. АН СССР.* - 1989. — Т. 305, № 3. - С. 648-652.



50. Клеймер МЛ., Федотова Л.В. Риформинг широких бензиновых фракций карагачинского газового конденсата // ХТТМ. — 1990. -NB 4. - С. 3.
51. Aris R., Gavalas G.R. // Phil. Trans. Prog. Soc. - 1966. - A 220. -P. 351-376.
52. Смоликов М.Д. Состояние платины и распределение ее дисперсных частиц в пористой структуре Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов риформинг: Дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск, 1988.
53. Брэк Д. Цеолитовые молекулярные сита. — М.: Мир, 1976. — 162 с.
54. Malet P., Munuera G., Cabellera F. // J. Catal. - 1989. - Vol. 115. -P. 567.
55. Borescov G.K. Catalysis problems of theory and practice. — Novosibirsk 1987. — P. 511.
56. Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Варшавский О.М. Моделирование промышленного процесса риформинга бензинов с учетом дезактивации и старения катализаторов. — Томск, 1992. — 40 с. -(Препр. / СО РАН. Ин-т химии нефти).
57. Иоффе И.И., Решетов В.А. и др. Гетерогенный катализ: физико химические основы. — Л.: Химия, 1985. — 224 с.
58. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. — М.: Мир, 1969. -448 с.
59. Beltranuni J.N., Wessel T.J., Datta R. // AIChE Joum. — 1991. -Vol. 37, № 6. - P. 845-844.
60. Corella J., BilbQ R. // Ind. Eng. Chcm. Proc. Des. Dcv. — 1985. -Vol. 24, Ns 3. - P. 625—636.
61. Хьюз Р. Дезактивация катализаторов. — М.: Химия, 1989. — 280 с.
62. Kissinger S.L., Khang S.-J. // Chem. Eng. Sci. — 1989. — Vol. 44 № 2. - P. 417-426.
63. Pop Get et al. // Chem. Eng. Sci. — 1989. — Vol. 44, NB 1. -P. 15-27.
64. Marin G.B., Froment G.F. // Chem. Eng. Sci. - 1982. - Vol. 37 № 5. - P. 759-773.
65. Baririer J., Corro G. // Appl. Catal. - 1992. - № 16. - P. 169—177
66. Figoly N.S. // Appl. Catal. - 1985. - NB 15. - P. 41-47.
67. Figoly N.S. // Appl. Catal. - 1985. - NB 17. - P. 65-74.

68. Figoly N.S. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. - 1980. - № 19. - P. 545.
69. Tennison S.R. // Chemistry in Britain. — 1981. — Vol. 17, № 11. — P. 536-540.
70. Sterba MJ., Haensel V. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. — 1976. — Vol. 15, № 1. - P. 3.
71. Escard J. et al. // J. Bull. Chim. Soc. France. — 1976. — № 4. — P. 349.
72. Biswas J., Bikle J.M. // Catal. Rev. Sci. Eng. - 1988. — Vol. 30, № 2. — P. 161—247.
73. Гейтс Б. Химия каталитических процессов. — М.: Мир, 1981. — 551 с.
74. lieske H., Ijetz G. // J. Catal. - 1983. - № 81, № 1. - P. 8.
75. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. — Л.: Химия, 1985. — 224 с.
76. Bdtremeni I.N., Wessel TJ., Datta R. // AIChE Joum. - 1991. -Vol. 37, № 6. - P. 845-854.
77. Сеньков Г.М., Козлов Н.С. Промышленные катализаторы риформинга. — Минск Наука и техника, 1986. — 264 с.
78. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. — М.: Мир, 1973. — 388 с.
79. Танабе К. Твердые кислоты и основания. — М.: Мир. — 1973. — 185 с.
80. Жермен Дж. Каталитические превращения углеводородов. — М.: Мир, 1972. - 308 с.
81. Cactro A.A., Scelza O.A., Benvenuto E.R. // J. Catal. — 1981. — № 69, № 1. - P. 222.
82. Malet P., Munuera G., Cabellera A. // J. Catal. - 1989. - № 115. -P. 567.
83. Bohart G., Adams E. // J. Amer. Chem. Soc. — Vol. 42. — P. 523.
84. Carborry JJ. // Ind. Eng. Chem. - 1966. - Vol. 58. - P. 40.
85. Msgreavy C., CressweH D.L. // Can. J. Chem. Eng. — 1969. — Vol. 47. - P. 189.
86. Guenin M., Breysse M. // J. Molec. Catal. - 1984. - № 15. - P. 119.
87. Gault F.G. // Adv. Catal. - 1981. - Vol. 30. - P. 1.

88. E.H. van Broekhoven, J.W.F.M. Schoonhoven // *Surf. Sci.* — 1985. — Vol. 156. - P. 899.
89. Tanatarov MJI., Shaimardanov N.N., Lewinter M.E. // *Kinet. Catal.* — 1975. — Ns 16. - P. 1313.
90. Bnrch R., Garia L.C., Hennessy J.S. Multimetallic Catal. // *Div. Petrol. Chem. Am. Chem. Soc. Meeting.* — Seattle, March 20—25, 1983. — P. 3.
91. Derouane E.G. // *J. Molec. Catal.* - 1984. - № 25. - P. 51.
92. Van Trimpont PJI., Mann G.A., Froment G.F. // *Appl. Catal.* — 1985. - № 17. - P. 161.
93. Shum V.K., But J.B. // *J. Catal.* - 1986. - Ne 99. - P. 126.
94. Wise H., Mccarty J. Deactivation and Poisoning of Catalysts / Eds. J. Oudar and Wise. — N.Y.: Dekker, 1985. — P. 385.
95. Barbier J. // *React. Kinct. Catal. Let.* - 1985. - Vol. 28. - P. 245.
96. Verderone RJ. // *Appl. Catal.* — 1986. — N 21. — P. 239.
97. Parera J.M., Beltramini J.N., Querini C.A. et al. // *J. Catal.* — 1986. — N 99. - P. 39.
98. Coughlin R.W. // *J. Catal.* - 1984. - N 88. - P. 163.
99. Biswas J., Gray P.S. // *Appl. Catal.* - 1987. - N 32. - P. 249.
100. Barbier J., Marecot P. // *J. Catal.* - 1986. - N 102. - P. 21.
101. Пат. 2838446 (CIIIA).
102. Barbier J. // *Appl. Catal.* - 1985. - N 19. - P. 375.
103. Nelles J., Mey F., Adier R. Experimentelle und Auswertungsmethoden zur reactionstechnischen Untersuchung heterogen-katalytischen Prozesse // *Chem. Tcch. (Leipzig).* - 1987. - N 39. - P. 153.
104. Chen N.Y., Lucki S.J. // *Ibid.* - 1986. - N 24, № 3. - P. 814- 820.
105. Ramage M.P., Crariani K.P., Krambeck FJ. // *Chem. Eng. Sci.* — 1980. - N 35. - P. 41.
106. Schripper P.H., Craziani K.P. The extension of mobile's kinetic model to include catalyst deactivation // *Proc. Int. Symp. Chem. React. Eng.* — 1984. - 8th. - P. 193.

107. Schafer H.A. Experimentelle Untersuchungen zur dynamischen Modellierung von Reforming Reaktionen an bifunktionalen Katalysatoren in 'Festbett: Forschungsbericht BDI. — Dusseldorf: VDI-Verlag, 1989. — Reihe 3, N 170. - P. 7.
108. Doornbor A.E. Proper selection of catalyst and process variables: The key to increased catalytic reforms profitability // Petrobras Hydrocracking and Catalysis Reforming Conf. Sept. 3, 1983, Teresopolis. — Paper. X. — P. 1-40.
109. Pan Yun, Yang Xi-yao, Pang Li // React. Kinet. Catal. Let. — 1988. — Vol. 37, N 2. - P. 469-476.
110. Pones V., Botman V. Dehydrocyclization of n-hexane and the possible role of Pt-ions // Abstr. Par 194th ACS Nat. Meet. (Amer. Chem. Soc.). — New Orleans, La, Aug. 30 — Sept. 4, 1987. — Washington, 1987. — P. 941.
111. Paal Z., Menon P.G. // Catal. Rev. - 1983. - Vol. 25, N 2. -P. 229-324.
112. Рабинович Г.Б. Исследование и оптимизация процесса каталитического риформинга с учетом дезактивации катализатора: Дис... канд. техн. наук. — Куйбышев, 1981. — 182 с.
113. Sterba M.J., Haensel V. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. — 1976. — Vol. 15, N 1. - P. 2-17.
114. Braun A.N., Kuchar P.L, Kellett T.F. // Petrol. Intern. - 1977. -Vol. 24, N 8. - P. 15-24.
115. Blasco V., Royo C., Monzon A., Santamaria J. // AIChE Joum. — 1992. - Vol. 38, N 2. — P. 237-243.
116. Dees M.J., Den Hartog A.J., Ponc W. // Appl. Catal, 1991. - Vol. 72, N 2. - P. 343-360.
117. Schroder B., Salser S., Tnrec F. // Ind. Eng. Chcm. Prod. Res. Dev. — 1991. — Vol. 30, N 2. - P. 326—330.
118. De Pauw R.P., Froment G.F. // Chem. Eng. Sci. — 1975. — N 30. — P. 789.
- 11.В.Т. Ливенцев, М.М. Аббасов, В.А. Карякин и др. опыт эксплуатации установки риформинга ЛЧ-35-11/600 Саратовского НПЗ на катализаторе КР-108У и в начальный период после загрузки

- катализаторов РБ-33У/РБ-44У, Нефтепереработка и нефтехимия, 2003, №11, с.29-32
119. Шакун, Федорова Развитие промышленного производства катализаторов риформинга серии REF , Нефтепереработка и нефтехимия, 2004-№4
120. Садчиков И.А., Сомов В.Е. Киришинефтеоргсинтез – от ПО к... ПО. – СПб.: Химия, 1997.
121. Белый А. С. Каталитический риформинг. Современное состояние в отечественной и зарубежной нефтепереработке // Катализ в промышленности. – 2004. – №2. – с. 9 – 18.
122. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
123. Кравцов А. В., Мойзес О. Е., Ушева Н. В., Федоров А. Ф. Математическое моделирование многокомпонентных химических процессов. Учебное пособие. – Томск: ТПУ, 1994. – 96 с.
124. Якушев В. В., Бацелев А. В., Головачев И. Г., Ам П., Ленди Ф., Рукье А. Реконструкция секции 200 установки ЛК-6У на процесс дуалформинг Французского Института Нефти. Опыт пуска и эксплуатации // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1999. - №11. – с. 19-27.
125. В.А. Балукова, С.В. Дыбаль, М.Л. Колесов, М.П. Сеницын Методические указания к выпускной квалификационной работе. - СПбГИЭУ, 2001г.
126. Молотов К.В., Коронатов Н.Н., Иванчина Э. Д. , Кравцов А. В. Ресурсоэффективность применения моделирующих систем на физико-химической основе в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2011 - №. 2 - С. 3-6
127. Молотов К.В., Фалеев С.А., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Дементьев А.Ю. Повышение технико-экономической эффективности работы

промышленной установки ЛЧ-35-11/1000 методом математического моделирования //Нефтепереработка и нефтехимия.-2009. - № 12. - с. 3-5

128. Мелехин В.В., Молотов К.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В., Занин И.К. Повышение эффективности стадии оксихлорирования Pt-Re-катализаторов риформинга методом математического моделирования //Нефтепереработка и нефтехимия. - 2009. - № 12. - с. 10-13.

129. Кравцов А.В., Молотов К.В., Иванчина Э.Д., Фалеев С.А., Ивашкина Е.Н. Оценка стабильности работы катализаторов риформинга методом математического моделирования с использованием единой тематической витрины данных //Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2007. - № 8. - с. 22-24 (36306590)

130. Костенко А.В., Молотов К.В., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Фалеев С.А.

Разработка и применение технологических критериев оценки стабильности и активности Pt-катализаторов риформинга методом математического моделирования //Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2007. - т. - № 6. - с. 18-22

131. Молотов К.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ясюкевич О.М. Мониторинг установки ЛЧ-35-11/1000 с использованием компьютерной системы контроля работы катализаторов риформинга //Нефтепереработка и нефтехимия.- 2007. - № №4. - с. 13-16

132. Литвак Е.И., Молотов К.В., Чеканцев Н.В., Горда Е.О. Мониторинг и прогнозирование работы катализатора изомеризации пентан-гексановой фракции //Труды 10-го Петербургского Международного Форума ТЭК - Санкт-Петербург, 24-26 марта 2010. - Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2010. - с. 124-126

133. Молотов К.В., Нгуен Тиен Тхак, Короленко М.В., Калинин О.Ю., Уваркина Д.Д. Оценка эффективности вариантов модернизации установок каталитического риформинга бензинов методом математического моделирования //Труды 10-го Петербургского Международного Форума ТЭК

- Санкт-Петербург, - Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2010. - с. 55-58 (1952285)

134 Зуев В.А., Коронатов Н.Н., Козлов И.А., Молотов К.В., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Ресурсоэффективность применения моделирующих систем на физико-химической основе в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности //Труды 10-го Петербургского Международного Форума ТЭК - Санкт-Петербург, 2010. - Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2010. - с. 73-78

135. Чеканцев Н.В., Попова М.М., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Молотов К.В..В. Проектирование и оптимизации реакторов процесса изомеризации с использованием методов математического моделирования //Нефтегазопереработка - 2009: Международная научно-практическая конференция - Уфа, 27 мая 2009. - Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2009. - с. 290-291

136. Молотов К.В., Фалеев С.А. Повышение эффективности реакционных процессов нефтепереработки методом математического моделирования //9-ый Петербургский Международный Форум ТЭК - Санкт-Петербург, 25-27 марта 2009 г.. - Санкт-Петербург: ВО РЕСТЭК, 2009. - с. 157-161 (46959722)

137. Молотов К.В., Фалеев С.А., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Дементьев А.Ю. Технико-экономическая оптимизация работы промышленной установки ЛЧ-35-11/1000 с применением системы компьютерного моделирования //Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения: тезисы докладов - г. Самара, 22-25 октября. - г. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2009. - с. 131-132

138. Чеканцев Н.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Занин И.К., Мелехин В.В., Молотов К.В. Совершенствование процесса оксихлорирования Pt-Re-катализаторов риформинга методом математического моделирования //Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения: тезисы докладов - г. Самара, 22-25 октября. - г. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2009. - с. 104-105

139. Гынгазова М.С., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Молотов К.В. Математическое моделирование многокомпонентного процесса риформинга бензинов в реакторах с движущимся слоем катализатора //Нефтепереработка - 2008 : Материалы Международной научно-практической конференции - Уфа, ИНХП РБ, 21 мая 2008. - Уфа: ИНХП РБ, 2008. - с. 271-272 (66936392)
140. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Полубоярцев Д.С., Шарова Е.С., Молотов К. В. Выбор и оценка эффективности рt-катализаторов процесса риформинга бензинов с применением моделирующей системы //Труды 8-го Петербургского Международного Форума ТЭК - Санкт-Петербург, 8-10 апреля 2008. - Санкт-Петербург: РЕСТЭК, 2008. - с. 186-189 (13625945)
141. Костенко А.В., Кравцов А.В., Молотов К.В., Иванчина Э.Д., Фалеев С.А. Оценка стабильности катализаторов риформинга с использованием единой тематической витрины данных//Топливо-энергетический комплекс России: Сборник материалов 7-го Международного Форума - Санкт-Петербург, 10-12 апр. 2007 г.. - Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2007. - с. 143-145 (28055850)
142. Молотов К.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Фалеев С.А. Разработка и применение технологических критериев оценки активности и стабильности Рt-катализаторов риформинга бензинов методом математического моделирования //Деп. в ВИНТИ 25.04.07, № 467-В 2007, 2007. - т. - № . - с. 1-12 (58425224)
143. Молотов К.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Мониторинг установки ЛЧ-35-11/1000 с использованием компьютерной системы контроля работы катализаторов риформинга //Деп. в ВИНТИ 25.04.07, № 468-В 2007, 2007. - т. - № . - с. 1-10 (65628543)
144. Молотов К.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Фалеев С.А. Разработка компьютерной системы для автоматизированного контроля работы катализаторов риформинга//ПОД ЗНАКОМ СИГМА: Тез. Докл. IV Всерос. Научн. Конф. - Омск, 29 – 31 мая 2007 г.. - Омск: Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 2007. - с. 203-204



145. Кравцов А.В., Молотов К.В., Фалеев С.А., Николайчук С.Н. Системный анализ и оптимизация процесса каталитического риформинга бензинов //Нефтегазопереработка и нефтехимия-2007: Материалы Международной научно-практической конференции в рамках VII конгресса нефтегазопромышленников России - Уфа, 22-25 мая. - Уфа: Институт нефтехимпереработки РБ, 2007. - с. 39-40
146. Молотов К.В., Фалеев С.А. Формирование структуры технологической моделирующей системы контроля работы катализаторов нефтехимических процессов //Перспективы развития фундаментальных наук: Труды IV Международной конференции студентов и молодых ученых - Томск, 15-18 мая 2007. - Томск: Изд. ТПУ, 2007. - с. 195-197