

Литература

1. Агаев С.Г., Столбов А.А. Термоэлектрические эффекты в высших жирных спиртах – Известия вузов. Нефть и газ. – 2011. – №2. – С. 70-79.
2. Агаев С.Г., Столбов А.А., Яковлев Н.С. Влияние присадок на термоэлектрические свойства жирных спиртов – Известия вузов. Нефть и газ. – 2012. – № 6 – С. 95-99.
3. Агаев С.Г., Халин А.Н., Гульятеев С.В. Депарафинизация летнего дизельного топлива в электрическом поле – Химия и технология топлив и масел. – 2007. – №6. – С. 6-8.
4. Агаев С.Г., Яковлев Н.С., Столбов А.А. Влияние высших жирных спиртов на показатели процесса электродепарафинизации летнего дизельного топлива – Нефтепереработка и нефтехимия – 2012. – №6. – С. 22-25.
5. Агаев С.Г., Яковлев Н.С., Гульятеев С.В. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив – ЖПХ. – 2007. – Т.80. – Вып. 3. – С. 488-495.
6. Гришин А.П., Ребиндер П.А., Александрова Э.А. и др. О кристаллизации, структурном застывании и гистерезисе в растворах парафина с добавками поверхностно-активных веществ – Доклады АН СССР. – 1970. – Т. 194. – №4. – С. 850-853.
7. Зинина Н.Д., Симанская К.Ю., Павловская М.В. и др. Депрессорно-диспергирующая присадка для гидроочищенного экологически чистого дизельного топлива – Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – №8. – С.37-40.
8. Яковлев Н.С., Агаев С.Г. Депарафинизация летнего дизельного топлива в постоянном электрическом поле – Известия вузов. Нефть и газ. – 2012. – № 5. – С. 97-101.

**ЗАВИСИМОСТЬ СРОКА ЭКСПЛУАТАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА РИФОРМИНГА ОТ ДАВЛЕНИЯ
В РЕАКТОРАХ ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ РИФОРМИНГА**

И. В. Якупова, М. Д. Кириллова, Е. С. Чернякова

Научный руководитель, профессор Э. Д. Иванчина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Каталитический риформинг бензинов является одним из ключевых процессов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, который широко применяется для превращения низкооктанового углеводородного состава нефти, в более ценный высокооктановый бензин. Эффективность этого промышленного процесса обеспечивается технологическими условиями. Термодинамические благоприятные условия протекания целевых реакций находятся, в области низких давлений и высоких температур. В зависимости от применяемой технологии давление в реакторах с загруженным катализатором составляет 0,35-2,0 МПа [1].

Выход и качество получаемого продукта напрямую зависит от свойств катализатора. Во время процесса он подвергается физико-химическим изменениям, которые способствуют постепенному снижению его активности.

Катализаторы риформинга по своей природе являются бифункциональными, т. е. совмещают в себе металлическую и кислотную функции одновременно. В качестве металла, как правило, используют платину, а кислотную функцию выполняет хлорид алюминия. На металлической функции происходят реакции гидрогенизации и дегидрогенизации, а на кислотной – реакции изомеризации и циклизации. Для того чтобы, достичь оптимальной производительности каталитического риформинга, необходим баланс между двумя этими функциями.

Наиболее важными свойствами катализатора являются: активность, стабильность и селективность. Первые два определяют порядок и качество протекания реакций, а третье необходимо для того, чтобы обеспечивать стабильность работы первых двух в течение эксплуатационного периода.

Изначально процесс риформинга проводили при давлении $P = 4,0$ МПа с загруженными катализаторами первого поколения. Первый катализатор риформинга бензинов, представленный в 1949 году компанией UOP, был монометаллическим, то есть состоял из одного металла – платины – на носителе хлорид алюминия (Pt/Al_2O_3-Cl). Для того чтобы, понизить скорость реакции коксообразования, на данном виде катализатора, использовали высокое давление водорода, что было термодинамически неблагоприятно для процесса.

Внедрение биметаллических катализаторов позволило значительно снизить избыток водорода и способствовало повышению эффективности работы катализатора. Некоторые из добавленных металлов имеют собственные каталитические свойства (Ir, Rh, Re), тогда как другие (Sn, Ge), каталитически неактивны. Эксперименты по добавлению к платине второго металла были проведены в 1968 путем добавления Re, что существенно повлияло на снижение скорости дезактивации катализатора и улучшение таких свойств катализатора, как поглощение водорода и увеличение выхода ароматических углеводородов. Катализаторы второго поколения, к которым относятся Pt-Re контакты, эксплуатировались при рабочим давлении $P = 2,0-2,2$ Мпа.

И, наконец, современные полиметаллические катализаторы работают при давлении $P = 1,5-1,7$ МПа. В целях улучшения свойств катализаторов риформинга, к биметаллическим контактам был добавлен третий металл. Однако остается нерешенным вопрос: как будет вести себя ценный контакт при еще более низком давлении?

Ответ на данный вопрос был дан при исследовании влияния давления на главные характеристики промышленного катализатора риформинга. Расчеты проводились при помощи компьютерной моделирующей системы, разработанной на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета. В основу программы заложена математическая модель, учитывающая всю нестационарность протекания процесса, а также коксообразование.

В качестве исходных данных, для проведения расчетов были использованы результаты хроматографического анализа углеводородного состава сырья, технологические режимы эксплуатации промышленной установки.

Установка каталитического риформинга Л-35-11/450К ООО «РН Комсомольского НПЗ» работает при давлении 16,7-17,0 атм. Загруженный катализатор марки PR-9, который эксплуатируется на данной установке с 2001 года, хорошо зарекомендовал себя в работе и обеспечил высокий выход продукта заданного качества. Весной 2016 года планируется замена отработанного катализатора на новый. Для выработки рекомендаций по продлению срока его эксплуатации на математической модели [2] проведены исследования влияния давления на основные показатели промышленного процесса.

Выполненные исследования показали, что снижение давления значительно влияет на некоторые показатели, такие как скорость коксонакопления, выход продукта и октановое число и др. (таблица 1).

Таблица 1

Влияние давления на выход и качество продукта(расчет на модели)

Давление, МПа	P=1,4	P=1,3	P=1,2	P=1,1
Активность	0,82			
Температура входа, °C	482			
Расход сырья, м ³ /ч	68			
Пар/(Нафт+Аром) в сырье	0,86			
н-Пар/и-Пар в сырье	0,69			
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	1193,4			
Ароматика, % масс.	61,32	61,56	61,81	62,05
Кокс, % масс.	3,67	3,64	3,62	3,62
Октановое число (ИМ)	93,6	93,7	93,8	93,8
Выход риформата, % масс.	90,19	90,36	90,53	90,88

Снижение рабочего давления процесса риформинга способствует повышению его селективности, способствует протеканию целевых реакций дегидрирования нафтенных и дегидроциклизации парафинов, а также ингибированию побочных реакций гидрокрекинга и гидрогенолиза. При этом увеличивается выход получаемого бензина заданного качества. Таким образом, рекомендуется снизить исходное давление на 2-3 МПа для увеличения выхода целевого продукта в среднем на 1-1,06 % масс. При этом снижение коксообразования, будет обеспечено дополнительной подачей промоторов в реакционную зону для сбалансированности кислотной и металлической активности катализатора.

Литература

1. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Кауфман А.А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых. СПб.: Недра, 2009. - 828 с.
2. Emilia D. Ivanchina, Ekaterina S. Sharova, Inna V. Yakupova. Mathematical Modelling Method Application for Optimisation of Catalytic Reforming process // Procedia Chemistry. — 2014. — Vol. 10: XV International Scientific Conference "Chemistry and Chemical Engineering in XXI century" dedicated to Professor L.P. Kulyov, 26–29 May 2014, Tomsk, Russia. — [P. 197-202].