

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

На правах рукописи

ПЧЕЛИНЦЕВА ИННА ВАГИЗОВНА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ ПРИ
СНИЖЕНИИ ДАВЛЕНИЯ**

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор

Э.Д. Иванчина

Томск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ	13
1.1. Каталитический риформинг – способ получения бензинов высокого качества.....	13
1.1.1. Химические основы процесса	14
1.1.2. Требования к сырью риформинга	14
1.1.3. Технологические параметры процесса риформинга	16
1.1.4. Функциональные свойства катализаторов процесса риформинга бензинов	19
1.2. Обзор достижений в области отечественных и зарубежных разработок катализаторов риформинга.....	20
1.3. Дезактивация катализатора риформинга	30
1.4. Классификация технологического оформления процесса каталитического риформинга	33
1.4.1. Процесс каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора	34
1.4.2. Конфигурации реакторных аппаратов процесса каталитического риформинга	37
1.4.3. Способы оптимизации работы реакторного оборудования установки риформинга	39
1.5. Перспективы и направления развития процесса каталитического риформинга в России и за рубежом	41
1.6. Постановка задачи исследования	43
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	46

2.1. Описание технологического процесса каталитического риформинга полурегенеративного типа.....	46
2.2. Характеристика установки ЛК-6Ус ОАО «Ачинский НПЗ»	47
2.3. Характеристика установки Л-35-11/450К «Комсомольского НПЗ».....	49
2.4. Исследование процесса каталитического риформинга с применением метода математического моделирования	50
2.5. Экспериментальные данные	54
ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ	
3.1. Механизм протекания реакций каталитического риформинга на Pt-катализаторе	61
3.2. Составление формализованного механизма реакций риформинга	64
3.3. Нестационарная математическая модель для реактора с неподвижным слоем катализатора	68
ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СНИЖЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ В РЕАКТОРАХ РИФОРМИНГА СО СТАЦИОНАРНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА	
4.1. Оценка эффективности работы Pt-катализаторов в условиях пониженного давления с учётом изменения углеводородного состава перерабатываемого сырья	72
4.2. Изменение динамики коксообразования в зависимости от рабочего давления и состава сырья	79
4.3. Анализ эффективности снижения давления на промышленной установке риформинга с учётом процесса дезактивации.....	82
ГЛАВА 5. РЕАЛИЗАЦИЯ КОНЦЕПЦИИ ОПТИМАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ГЛУБИНЫ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ В ПРОЦЕССЕ РИФОРМИНГА	
	86

5.1. Оценка эффективности работы катализатора	86
5.2 Оптимизация процесса каталитического риформинга бензинов с учётом дезактивации Pt-катализатора	93
5.3. Учёт влияния сырья на процесс каталитического риформинга бензинов	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	103
Список сокращений и условных обозначений	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	106
ПРИЛОЖЕНИЕ А. МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ДЛЯ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	121
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРОВ	122

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Каталитический риформинг – один из базовых, наиболее масштабных и наукоёмких процессов нефтепереработки в России и за рубежом в связи с неуклонным ростом потребления автомобильных топлив [1-3]. Проблема оптимизации процесса каталитического риформинга бензина с целью увеличения выхода целевого продукта высокого качества более чем актуальна в России, где доля риформатов в общем объёме бензинового фонда превышает 50 % об. Совершенствование процесса каталитического риформинга бензинов может осуществляться в направлении разработки катализаторов с более высокой активностью и селективностью, модернизации промышленного оборудования и оптимизации технологического режима процесса [3-9].

Процессу улучшения каталитических свойств платиносодержащих катализаторов риформинга посвящено довольно внушительное количество работ и исследований: современные промышленные полиметаллические катализаторы риформинга содержат незначительные количества платины, составляющие доли процента, но при этом достигается существенный выход продукта с высокими октановыми числами.

Эффективность промышленного процесса риформинга также обеспечивается технологическими условиями его проведения. В ходе анализа возможных путей оптимизации процесса каталитического риформинга бензинов было выявлено, что сравнительно меньшее количество работ посвящено исследованию влияния технологических условий на процесс.

Рабочее давление – один из основных технологических параметров, оказывающий влияние на выход и качество получаемого продукта – катализата. Изначально при эксплуатации промышленной установки каталитического риформинга задана определенная величина, которая почти не меняется в течение времени эксплуатации. С одной стороны, варьируя давление в меньшую сторону, можно добиться увеличения выхода и октанового числа риформата, водорода и ароматических углеводородов вследствие смещения

равновесия реакции дегидрирования и дегидроциклизации. Тем не менее, одновременно с увеличением выхода и улучшением качества продукта, происходит более быстрое закоксовывание дорогостоящего платинового катализатора, что неизбежно ведёт к его скорой дезактивации и сокращению рабочего цикла. Также следует учитывать непостоянный состав углеводородного сырья, которое определяющим образом влияет на выход и качество продукта [1-9].

Установление закономерностей влияния рабочего давления на процесс каталитического риформинга и нахождение значения, при котором достигается оптимальное соотношение между выходом, качеством и скоростью коксонакопления в условиях непостоянства состава углеводородного состава сырья является целью данной работы.

Степень разработанности темы

Разработками в области совершенствования каталитического риформинга занимаются ведущие зарубежные фирмы-лицензиары «UOP» и «Axens», отечественные ИППУ СО РАН, НПФ «ОЛКАТ», НПП «Нефтехим» и другие. Вопросы оптимизации и интенсификации процесса каталитического риформинга бензиновых фракций успешно решались в работах Полубоярцева Д.С. (Томск, 2007 г.), посвященной разработке метода тестирования Pt-катализаторов с учётом изменения углеводородного состава сырья [10]; Шаровой Е.С. (Томск, 2010 г.), целью которой являлась разработка способа повышения эффективности работы реакторного узла процесса риформинга бензинов подбором катализатора [11]. Проблема повышения эффективности процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора успешно решена в работе Гынгазовой М.С. (Томск, 2011 г.) [12]. Повышение эффективности работы промышленных реакторов большой единичной мощности процесса риформинга бензинов с применением информационно – моделирующих комплексов на физико-химической основе исследовалось в работе Молотова К.В. (Томск, 2012 г.) [13]. Оптимизация режимов и направления потоков в аппаратах процесса риформинга бензинов,

разработкой и внедрением физико-химической модели реакторного блока, учитывающей сбалансированность кислотной и металлической активности реакционной поверхности катализатора, проводилась в работе Фалеева С.А. (Томск, 2013 г.) [14].

Цель работы заключается в определении технологических параметров процесса каталитического риформинга, при которых достигается максимальный выход продукта заданного качества в условиях снижения рабочего давления, с учётом изменения состава углеводородного сырья и процесса коксообразования с использованием нестационарной математической модели.

Для достижения поставленной цели необходимо решить **научную задачу**: определить кинетические параметры процесса каталитического риформинга на основании данных о закономерностях изменения углеводородного состава продуктов вследствие изменения состава перерабатываемого сырья, а также протекания целевых и побочных реакций.

Для реализации поставленной цели выполнялись следующие **этапы**:

1. Проведение промышленных испытаний процесса каталитического риформинга и лабораторных анализов углеводородного состава сырья и продуктов.
2. Определение термодинамических и кинетических закономерностей протекания процесса каталитического риформинга в промышленных реакторах.
3. Определение кинетических параметров процесса в промышленных условиях при снижении давления с учётом реакций коксообразования на поверхности катализатора и непостоянства состава сырья.
4. Разработка и применение прогностических моделей для определения технологических параметров процесса риформинга на стадии каталитического превращения, при которых достигается максимальная степень превращения углеводородов при условии коксообразования и изменении состава перерабатываемого сырья.

Научная новизна

1. Впервые установлено, что снижение давления в интервале с 1,5 до 1,2 МПа при температуре 478–481°C и объемной скорости сырья 1,4 час⁻¹ приводит к увеличению выхода риформата на 1–2 % мас. за счет возрастания интенсивности протекания реакций ароматизации и уменьшения скорости реакций гидрокрекинга в зависимости от состава перерабатываемого сырья и типа катализатора, но при этом не оказывает влияния на протекание реакций изомеризации.
2. Показано, что снижение давления ограничено требованиями стабильности работы катализатора вследствие возрастания скорости коксообразования. Установлено, что при температуре входа в реактор 478°C, расходе сырья 64,3 м³/ч и сырье с преобладающим содержанием нафтяных углеводородов по сравнению с парафиновыми суммарное количество кокса равномерно увеличивается на 0,5–1,0 % мас. в зависимости от давления и типа катализатора.
3. Предложено, что критерием оптимальности является количество целевого продукта, выраженного в октано-тоннах. Расчеты, проведенные на математической модели при различном давлении процесса, показали, что при переработке сырья, содержащего большее количество нафтяных углеводородов по сравнению с парафиновыми, желательно поддерживать давление 1,3–1,5 МПа.

Научная значимость работы состоит в том, что:

1. Определены термодинамические и кинетические закономерности каталитического превращения углеводородов в процессе риформинга в условиях снижения давления.
2. Показана принципиальная возможность увеличения выхода продукта заданного качества за счет изменения технологических условий на стадии каталитического превращения.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Предложены прогностические модели процесса каталитического риформинга бензинов, применение которых обеспечило возможность обработки экспериментальных данных с действующих установок и выдачи практически ценных рекомендаций по оптимизации параметров технологического режима процесса для достижения оптимального уровня превращения исходного сырья в продукт.
2. Разработанные математические модели используются в учебном процессе студентами и аспирантами Томского политехнического университета и Павлодарского государственного университета имени С. Торайгырова (г. Павлодар, Казахстан).

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Формализованная схема превращения углеводородов и кинетические параметры математической модели промышленного процесса риформинга прямогонных бензиновых фракций. Математическая модель каталитического риформинга бензинов и кинетические параметры реакций.
2. Взаимосвязь углеводородного состава сырья с технологическими режимами процесса риформинга, при которых достигается максимальный выход аренов.
3. Количественные закономерности увеличения скорости протекания реакций дегидрирования нафтенов и дегидроциклизации парафинов при снижении давления, что в свою очередь способствует увеличению выхода водорода и ароматических углеводородов, повышению селективности процесса, октанового числа, а также снижению интенсивности коксообразования.

Методология и методы исследования

В основе методологии исследования лежит стратегия системного анализа химико-технологических процессов, которая заключается в последовательном установлении термодинамических, кинетических и гидродинамических

закономерностей протекания промышленного процесса с последующим созданием математической модели сложного многостадийного процесса каталитического риформинга бензинов.

Построение прогностических моделей выполнено с использованием методологии научной школы Кравцова А.В. по математическому моделированию многокомпонентных каталитических процессов на физико-химической основе.

Для определения влияния технологического режима работы реакторов риформинга на состав и физико-химические свойства продуктов были проведены опытно-промышленные испытания на предприятиях ООО «РН – Комсомольский НПЗ» и АО «Ачинский НПЗ ВНК», включающие работу установки риформинга на различных технологических режимах. Анализы составов сырья и продукта и физико-химических свойств продуктов проводились по стандартным методикам с использованием современного оборудования в аналитических центрах в период стажировок по программе аспирантской подготовки.

Метод определения детального углеводородного состава бензиновых фракций, сжиженных углеводородных газов, гидрогенизата и стабильного катализата: газовая хроматография высокого разрешения. Численные методы исследования сложных сопряжённых химико-технологических процессов: метод наименьших квадратов, метод конечных разностей для решения систем дифференциальных уравнений в частных производных, метод многокритериальной Парето оптимизации.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе, подтверждается массивом экспериментальных данных с промышленных установок каталитического риформинга предприятий ООО «РН – Комсомольский НПЗ» и АО «Ачинский НПЗ ВНК», полученных в широких пределах изменения технологических режимов работы и состава сырья; оценкой адекватности модели экспериментальным данным, по результатам

которой абсолютная погрешность расчетов сопоставима с погрешностью лабораторного определения индивидуального углеводородного состава и не превышает 5 %мас.

Личный вклад состоит в следующем:

- совместное участие с научным руководителем Э.Д. Иванчиной, профессором, д.т.н., в выборе и обосновании актуальности тематики исследования, постановки задачи диссертационной работы, формулировке основных положений и выводов;
- самостоятельном определении степени проработанности проблемы, обобщении теоретического и экспериментального материала по теме, проведении расчётов в условиях изменения углеводородного состава сырья и технологических условий, определении термодинамических и кинетических параметров реакций;
- обсуждение задач исследований, методов их решения и результатов осуществлялось совместно с соавторами, фамилии которых указаны в опубликованных по теме диссертации работах.

Апробация

Основные результаты исследования обсуждены на Международной научно-практической конференции «CHEMREACTOR-21» (г.Делфт, 22-25 сентября, 2014г.), «CHEMREACTOR-22» (г.Лондон, 19-23 сентября, 2016г.), «CHEMREACTOR-23» (г.Гент, 5-9 ноября, 2018г.), на 6-й Международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (г.Омск, 25-30 апреля, 2016 г.), на II Научно-технологическом симпозиуме «Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining» (г. Белград, 17-23 апреля, 2016 г.).

Публикации

По теме научно-квалификационной работы опубликовано 14 работ, в том числе 3 научные статьи в журналах из списка ВАК, 6 научных статей в зарубежных изданиях, индексируемых базами Scopus и Web of Science.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, двух приложений, списка используемой литературы из 126 наименований. Работа изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков, 30 таблиц.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ

В первой главе рассмотрены теоретические основы процесса каталитического риформинга, сделан обзор современных разработок в области катализаторов, оборудования и способов технологического оформления процесса.

1.1. Каталитический риформинг – способ получения бензинов высокого качества

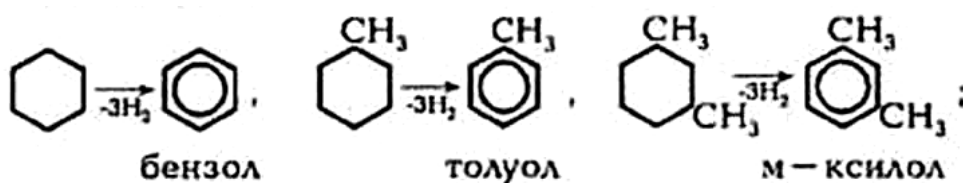
Основным видом горючего топлива для различных типов современных двигателей (автомобильных, мотоциклетных, авиационных, лодочных и др.) является бензин. Главной эксплуатационной характеристикой товарных бензинов является показатель детонационной стойкости (способности топлива противостоять самовоспламенению при сжатии), который выражается октановым числом [1-3]. Чем выше данный показатель у бензина, тем более высокую степень сжатия в цилиндрах двигателя он может выдержать без досрочного самовоспламенения (детонации) и тем большую ценность он представляет.

Процесс каталитического риформинга направлен на получение катализата (риформата) – высокооктанового компонента для приготовления товарных бензинов. В связи с высокой потребностью современной техники в потреблении горючего топлива, каталитический риформинг остается одним из наиболее важных и распространенных методов получения высокооктанового компонента прямогонных бензинов. Помимо катализата, в ходе процесса риформинга получают ценные побочные продукты: ароматизированный концентрат для приготовления индивидуальных ароматических углеводородов и водородсодержащий газ, используемый в дальнейшем для нефтехимических процессов [4-9].

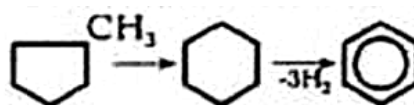
1.1.1. Химические основы процесса

Каталитический риформинг – сложный химический процесс, включающий множество разнообразных реакций, однако основными являются 3 типа [1, 11]:

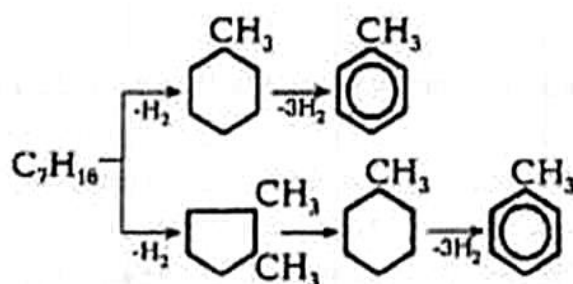
1. дегидрирование шестичленных нафтенов



2. дегидроизомеризация пятичленных нафтенов



3. дегидроциклизация (ароматизация) парафинов



Данные реакции направлены на изменение углеводородного состава бензиновых фракций с целью улучшения их свойств. Помимо целевых, в каталитическом риформинге протекают побочные реакции, к которым относятся изомеризация, гидрокрекинг и гидрирование. Также побочными, а главное, нежелательными являются реакции гидрогенолиза и уплотнения, в результате которых на поверхности катализатора образуется кокс, приводящий к дезактивации [13, 11].

1.1.2. Требования к сырью риформинга

В качестве сырья для процесса каталитического риформинга бензинов выступают прямогонные бензиновые фракции, реже – бензины вторичных

процессов [1-9]. Состав сырья во многом определяет выход и качество получаемой продукции и оказывает существенное влияние на эффективность работы катализатора [1]. Температурные пределы отбора фракций (фракционный состав) выбирают в зависимости от назначения установки. Начальная и конечная точки кипения фракции (НК и КК) являются главными характеристиками. Низкая температура начала кипения фракции (например, 70 °С) может привести к повышенному содержанию в прямогонном бензине таких лёгких компонентов, как C_5 , практически не способствующих повышению октанового числа, и C_6 , циклизация парафинов которых с образованием ароматических соединений протекает с большим трудом, по сравнению с C_7 – или более тяжелыми парафинами. С утяжелением сырья в пределах 62 – 105 °С возрастает образование ароматических углеводородов и повышается октановое число продукта. Фракции с точкой начала кипения до 85 °С в процессе риформинга почти не подвергаются изменениям и поэтому не влияют на качество получаемого бензина [15, 16].

Максимально возможная температура конца кипения нефтяной фракции во многом определяется требованиями к температуре кипения стабильного катализата – основного продукта риформинга. Различие между температурами концов кипения бензина и сырья должна составлять 17 – 25 °С в зависимости от предполагаемого октанового числа. Температуру конца кипения стабильного катализата соотносят с температурой выкипания 90% бензиновой фракции, так как более высокое значение будет способствовать повышенному образованию кокса и полициклических соединений.

Для определения качества исходного сырья нужно знать углеводородный состав сырья – количественное содержание в сырье парафинов, нафтенов и ароматики [1]. Сырьё с повышенным содержанием нафтеновых углеводородов представляет наибольшую ценность для процесса, так как данное условие способствует увеличению выхода продукта и возрастанию концентрации водорода в циркуляционном газе.

Содержание в сырье избыточного количества олефинов и диолефинов нежелательно, так как это приводит к повышенному потреблению водорода и коксонакоплению. Следует полностью удалять диолефины из сырья, а содержание олефинов не должно превышать 0,1 %мас.

Также нежелательно присутствие в сырье примесей, содержание которых отрицательно сказывается на работе катализатора. Содержание серы приводит к отравлению металлической функции катализатора, а азотосодержащие соединения отрицательно влияют на его кислотную функцию. То же можно сказать и о примесях соединений металлов, содержание которых должно поддерживаться на очень низком уровне, так как они необратимо адсорбируются на катализаторе, что неизбежно приводит к снижению его активности.

Наличие в сырье вышеперечисленных примесей, являющихся ядами для алюмоплатиновых катализаторов риформинга, обуславливает необходимость проведения предварительной гидроочистки и на установку риформинга поступает уже предварительно очищенное и подготовленное сырьё [17-19].

1.1.3. Технологические параметры процесса риформинга

Основными параметрами, характеризующими процесс, являются температура, давление, объёмная скорость подачи сырья, кратность циркуляции ВСГ и водно-хлоридный баланс [1-9, 20]. Данные характеристики взаимосвязаны и определяются особенностями протекающих в ходе процесса реакций, типом сырья и катализатора. В зависимости от технологического оформления процесса, каталитический риформинг проводится при температуре 480-550 °С и давлении 0,35-3,0 Мпа [20].

Температура является важным параметром, оказывающим значительное влияние на скорость протекающих реакций, что отражается на выходе целевых продуктов. Процесс каталитического риформинга сильно эндотермичен (с

поглощением тепла), поэтому для его осуществления требуется несколько реакторов (3 или 4) с промежуточным подогревом сырья в печах.

В первом реакторе с наибольшей скоростью протекает реакция дегидрирования нафтенов. В последнем реакторе происходят эндотермические реакции дегидроциклизации и экзотермические реакции гидрокрекинга парафинов. Температурный перепад по реакторам зависит от группового состава сырья, селективности катализатора и снижается по мере отработки катализатора и развития реакции гидрокрекинга. В связи с чем, в первом реакторе наблюдается наибольший, а в последнем реакторе наименьший перепад температур между входом и выходом из реактора.

Понижение температурного перепада в реакторах происходит путём уменьшения времени контакта сырья с катализатором, то есть уменьшением объёма катализатора в реакторах. Поэтому первый и последний реакторы различаются между собой загруженными объёмами катализатора. Первый имеет наименьший объём по сравнению с последним, который вмещает наибольшее количество загруженного катализатора.

Для уменьшения роли реакций гидрокрекинга в первых реакторах поддерживают повышающийся температурный режим в реакторном каскаде. На практике встречаются установки с различными вариантами изменения температуры по реакторам: «восходящий», «нисходящий», «прямой». В конечном итоге, температурный профиль по реакторам определяется на стадии проектирования конкретной установки [1, 17].

Давление является одним из основных параметров, наряду с температурой, оказывающим существенное влияние на выход и качество продукции риформинга. Давление в процессе каталитического риформинга следует рассматривать комплексно наряду с парциальным давлением водорода. Снижение давления способствует протеканию реакций ароматизации и тормозит реакции гидрокрекинга, при этом повышается селективность превращений парафиновых углеводородов и возрастает глубина ароматизации сырья. Однако при снижении давления процесса увеличивается скорость

дезактивации катализатора за счет его закоксовывания (скорость дезактивации определяется как скорость подъёма температуры нагрева сырья на входе в реакторы, обеспечивающая постоянство качества катализата), что приводит к сокращению срока службы катализатора.

Изменение давления, приводящее к изменению величины парциального давления водорода, оказывает влияние на равновесное состояние реакций дегидрирования, дегидроизомеризации и дегидроциклизации [17].

Объёмная скорость подачи сырья – отношение объёма сырья, подаваемого в реактор за час, к объёму загруженного катализатора (час⁻¹).

$$V = \frac{\text{Расход сырья, м}^3/\text{ч}}{\text{Объём катализатора, м}^3}$$

Из данной формулы можно сделать вывод, что изменение объёмной скорости может осуществляться путём изменения либо количества загружаемого катализатора, либо скорости подачи сырья. Так как после загрузки катализатора объём его остаётся постоянным, то величина объёмной скорости определяется расходом сырья.

Оптимальное значение для объёмной скорости подбирают, принимая во внимание качество сырья и риформата, жёсткость ведения процесса и стабильность катализатора [1, 17].

Кратность циркуляции водородсодержащего газа – отношение объёма циркулирующего водородсодержащего газа (ВСТ), приведенного к нормальным условиям, к объёму сырья, проходящего через реакторы в единицу времени (м³/м³). Циркуляционный водород необходим для очищения реакционных центров и удаления веществ, сконденсированных на катализаторе, а также для снабжения его водородом. С уменьшением кратности циркуляции водородсодержащего газа скорость накопления кокса на катализаторе увеличивается [1, 17].

Принимая во внимание тот факт, что в циркулирующем ВСТ концентрация водорода меняется в довольно широких пределах – от 75 до 85 % об., а молекулярная масса сырья зависит от фракционного и химического

составов, предпочтительнее пользоваться мольным отношением *водород : сырьё* [17].

Водно-хлоридный баланс. Основное назначение подачи хлорида в систему риформинга – поддержание активных кислотных центров в структуре катализатора. Назначение подачи воды – равномерное распределение хлорида по всему слою катализатора.

Кислотные центры ответственны за необходимые реакции дегидроциклизации и изомеризации, однако, на них же протекают и нежелательные реакции деалкилирования (крекинга) [20].

Важно соблюдать оптимальное содержание хлорида в системе, поскольку перенасыщение катализатора хлоридом сопровождается усилением реакций крекинга, что уменьшает выход катализата и ускоряет процесс образования кокса. После достижения оптимального уровня содержания хлорида в системе, любая его добавка приведёт к неблагоприятным эффектам реакций крекинга [14, 21-23].

1.1.4. Функциональные свойства катализаторов процесса риформинга бензинов

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 металлическом участке происходят реакции гидрогенизации и дегидрогенизации, а на кислотном – реакции изомеризации и циклизации. Для достижения оптимальной производительности каталитического риформинга, необходим баланс между двумя этими функциями [1, 24].

Наиболее важными свойствами катализатора являются *активность*, *селективность* и *стабильность*. Первые два определяют порядок и качество протекания реакций, а третье требуется для того, чтобы обеспечивать

стабильность работы первых двух в течение эксплуатационного периода [20, 24-27].

Активность катализатора характеризует производительность процесса, то есть способность контакта превращать компоненты сырья в конечные продукты. Чем выше данный показатель, тем меньшее количество катализатора расходуется для превращения определенного количества исходных веществ в продукты за единицу времени.

Величина активности платинового контакта риформинга со временем постепенно снижается из-за процесса коксообразования. Это является причиной уменьшения выхода ароматических углеводородов. Дезактивация катализатора компенсируется постепенным повышением температуры в реакторах. Таким образом, выход основного продукта остается постоянным в течение рабочего цикла. Когда октановое число продукта становится ниже допустимого, катализатор нуждается в проведении регенерации путём удаления отложений кокса.

Стабильность – это способность катализатора сохранять свои свойства под действием внешних условий. Селективность – свойство катализатора, характеризующее его способность в определённых условиях и для определённых сырьевых компонентов ускорять одну или несколько целевых термодинамически вероятных химических реакций [20, 25-26].

Улучшение стабильности и селективности катализатора, как и уменьшение процесса дезактивации – жизненно важный вопрос для повышения эффективности процесса риформинга.

1.2. Обзор достижений в области отечественных и зарубежных разработок катализаторов риформинга

Опыт приготовления и использования катализаторов риформинга в России внушительен. На установках каталитического риформинга российских НПЗ используются катализаторы как зарубежных (UOP, Axens, Engelhard,

Criterion), так и отечественных фирм (НПФ «ОЛКАТ», ИППУ СО РАН, НПП «Нефтехим») [1, 28-34].

Результаты эксплуатации катализаторов зарубежных разработчиков в течение продолжительного времени не выявили их значительного преимущества по сравнению с отечественными катализаторами [28-30]. Как зарубежные, так и отечественные производители катализаторов риформинга применяют идентичный метод нанесения активных компонентов на носитель, в качестве которого выступает окись алюминия.

Развитие и совершенствование каталитического риформинга прежде всего связано с улучшением свойств применяемых катализаторов, в значительной мере определяющим технологию процесса. Условно период развития риформинга можно разделить на три этапа, согласно модификации состава применяемых катализаторов и улучшению их каталитических свойств [1].

Первым отечественным научно-производственным предприятием, занимающимся разработкой катализаторов риформинга стал ОАО «НПП Нефтехим» [1, 11, 31]. Монометаллические катализаторы риформинга типа АП, предназначенные для получения компонента бензина с октановым числом 79-86 пунктов по моторному методу и ароматических углеводородов, относятся к поколению катализаторов на первом этапе развития процесса [1]. В данный период на установках риформинга не была предусмотрена предварительная гидроочистка сырья, что обуславливало воздействие на катализатор серы и других каталитических ядов. Ввод в эксплуатацию установок с блоками гидроочистки значительно улучшило ситуацию и снизило содержание отравляющих примесей в сырье.

Второй этап развития риформинга связан с повышением степени гидроочистки сырья, подачей в зону реакции хлорорганических соединений, а также со снижением рабочего давления на установках [1]. Первые установки риформинга и платформинга эксплуатировались при достаточно высоком давлении. Переход на эксплуатацию установок риформинга при низком

давлении позволило получать высокие выходы катализата и водорода. В данный период эксплуатировался хлорсодержащий алюмоплатиновый катализатор АП-64.

В процессе приготовления катализаторы серии АП сульфидированы сероводородом и рекомендованы для сырья, содержащего до 50 ppm серы [32, 33]. Состав и свойства катализаторов серии АП представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики катализаторов серии АП

Наименование показателя	Значение показателя для марок	
	АП-56	АП-64
Массовые доли компонентов, %:		
– Pt	0,52-0,58	0,60-0,64
– Cl	-	0,65-0,85
– F	0,27-0,37	-
– Fe, не более	0,020	0,017
– Na (в пересчёте на оксид натрия), не более	0,013	0,015
Насыпная плотность, г/см ³	0,60-0,80	0,60-0,80
Диаметр экструдатов, мм	2,6-3,0	2,6-3,0
Каталитические свойства, %, не ниже:		
– активность	79	86
– селективность	83	75
Внешний вид		

На третьем этапе произошло внедрение новых, высокостабильных полиметаллических катализаторов нового поколения, менее подверженных процессу коксообразования и хорошо регенерирующихся, что позволило осуществлять процесс при давлении 1,5-2,0 Мпа [1, 35]. Полиметаллические катализаторы обладают рядом преимуществ перед своими предшественниками: более низкой стоимостью из-за меньшего содержания платины, высокой стабильностью и селективностью, что позволяет проводить процесс при низком давлении, не опасаясь быстрого закоксовывания.

В 1980-1990 г. «НПП Нефтехим» разработал и внедрил поколение полиметаллических катализаторов серий КР (Таблица 2), состоящих из окиси

алюминия с нанесёнными частицами платины и металлическими промоторами, представленными рением и кадмием. При изготовлении контактов данной серии, обозначенных индексом "У", используют модифицированный носитель, который отличается повышенной насыпной плотностью (до 0,80 г/см³), кислотностью и термостойкостью [1, 11, 36].

Таблица 2. Состав катализаторов серии КР

Катализатор	Массовая доля компонентов, % Pt : Re	Дополнительные промоторы
КР-101	0,60 (Pt)	Cd
КР-102	0,36 (Pt)	Cd
КР-104А	0,36 : 0,20	Cd
КР-106	0,36 : 0,36	Cd
КР-108*	0,36 : 0,36	Cd
КР-110*	0,36 : 0,20	Cd
КР-108У	0,36 : 0,36	Cd

* Катализатор дополнительно содержит сульфат-ион

НПФ «ОЛКАТ» разработал и внедрил серию катализаторов РБ, которые успешно эксплуатируются на 6 установках НПЗ России [32-34, 38]. Полиметаллический катализатор РБ-35ЮКА (Таблица 3) приготовлен из сбалансированной композиции платины, рения и промоторов, равномерно распределённых по поверхности активного оксида алюминия, и предназначен для установки риформинга с неподвижным слоем катализатора [32].

Таблица 3. Характеристики катализатора РБ-35ЮКА

Наименование показателя	Значение
Массовая доля компонентов, %:	
– Pt	0,31-0,35
– Re	0,30-0,36
– Cl	1,0-1,5
– Fe, не более	0,01
– Na (в пересчёте на оксид натрия), не более	0,01
Насыпная плотность, г/см ³	0,70-0,80
Диаметр экструдатов, мм	1,3-1,7
Каталитические свойства, %, не менее:	
– активность	70
– селективность	84

Полиметаллические сбалансированные катализаторы РБ-33У и РБ-44У состоят из платины и рения, нанесённых на поверхность оксида алюминия и содержит в своём составе модификаторы [32-34]. Выпускаются под несколькими марками и между собой различаются сбалансированностью и каталитическими свойствами (Таблица 4, 5).

Таблица 4. Характеристики катализаторов риформинга марки РБ-33У

Наименование показателя	Норма		
	Марка А	Марка Б	Марка Ш
РБ-33У			
Массовая доля компонентов, %:			
– Pt	0,29-0,31	0,29-0,31	0,29-0,31
– Re	0,29-0,31	0,29-0,31	0,29-0,31
– Cl	1,0-1,4	1,0-1,4	1,0-1,4
– Fe, не более	0,01	0,01	0,01
– Na (в пересчёте на оксид натрия)	0,01	0,01	0,01
Насыпная плотность катализатора, г/см ³	0,73-0,83	0,67-0,73	0,70-0,80
Диаметр, мм			
- Экструдатов	1,4-1,8	1,2-1,6	-
- Сфер	-	-	1,6-2,0
Каталитические характеристики, %, не менее:			
– активность	70	69	72
– селективность	84	84	84
Внешний вид			

Таблица 5. Характеристики катализаторов риформинга марки РБ-44У

Наименование показателя	Норма		
	Марка А	Марка Б	Марка Ш
РБ-44У			
Массовая доля компонентов, %:			
– Pt	0,24-0,26	0,24-0,26	0,24-0,26
– Re	0,39-0,43	0,39-0,43	0,39-0,43
– Cl	1,0-1,5	1,0-1,5	1,0-1,5
– Fe, не более	0,01	0,01	0,01
– Na (в пересчёте на оксид натрия)	0,01	0,01	0,01
Насыпная плотность катализатора, г/см ³	0,73-0,83	0,67-0,73	0,70-0,80
Диаметр, мм			
- Экструдатов	1,4-1,8	1,2-1,6	-
- Сфер	-	-	1,6-2,0
Каталитические характеристики, %, не менее:			
– активность	72	70	72
– селективность	84	84	84
Внешний вид			

Катализаторы риформинга серии ПР (Таблица 6, Рисунок 1), разработанные в ИППУ СО РАН, хорошо зарекомендовали себя на промышленных установках России и Украины [35, 38-41]. Приготовлены из платины, промотированной рением, равномерно распределённым на внешней и внутренней поверхности гранул оксида алюминия, модифицированного оксидом циркония (ПР-71, ПР-80 марки А, В) или фторид-ионом (ПР-81).

Таблица 6. Характеристики катализаторов риформинга серии ПР [32]

Наименование показателя	Норма для марок						
	ПР-81				ПР-71	ШПР-81	ПР-80
	Марка А	Марка В	Марка С	Марка F			
Диаметр, мм:							
- гранул:	1,4-1,8	1,4-1,8	1,4-1,8	1,4-1,8	1,4-1,8* 1,6-2,0*	---	1,4-1,8
- сфер	---	---	---	---		1,6-1,8	---
Массовая доля, %:							
- Pt	0,23-0,27	0,23-0,27	0,28-0,32	0,33-0,37	0,23-0,27	0,23-0,27	0,33-0,37
- Re	0,28-0,32	0,38-0,42	-	-	0,28-0,32	0,28-0,32	0,28-0,32
- Cl	0,70-1,30	0,70-1,30	0,70-1,30	-	0,70-1,30	0,70-1,30	0,70-1,30
- F	-	-	-	0,25-0,35	-	-	-
Насыпная плотность, г/см ³	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Удельная поверхность, м ² /г	200	200	220	200	220	200	200
Каталитические свойства, %:							
<i>активность</i>	72	72	70	70	72	72	72
<i>селективность</i>	84	84	82	82	84	84	84

*Рекомендуемые размеры диаметра экструдатов для реакторов с радиальным вводом сырья (1,4-1,8 мм), с аксиальным вводом – 1,6-2,0 мм.



Рисунок 1. Внешний вид катализатора ПР-71

Накопленный опыт промышленной эксплуатации катализаторов риформинга данной серии показал, что селективность контактов находится на более высоком уровне по сравнению с катализаторами средневропейского уровня, что проявляется в более высоком (на 3-5 % мас.) выходе катализата и водорода, и снижении содержания бензола и толуола при общем росте содержания ароматических углеводородов [38-41]. Октановое число риформата при этом составляет 96-97 пунктов по исследовательскому методу.

Научно-промышленным предприятием ООО «Нефтехим» разработана и внедрена в промышленность серия катализаторов риформинга REF (Таблица 7,

9), предназначенная для установок с периодической регенерацией катализатора. Катализаторы REF-21, REF-23 марок А и Б, REF-2 успешно проявивших себя на российских НПЗ [31, 33].

Таблица 7. Характеристики катализаторов риформинга серии REF

Марка	Массовая доля компонентов катализатора, %			Насыпная плотность, г/см ³	Наличие промоторов, %
	Pt	Re	Дополнительный металл		
REF-21	0,50	0,01-0,02	Ti 0,08-0,10	0,65	Cl 0,9-1,1
REF-23 Марка А	0,25	0,40	Ti 0,08-0,10	0,65	Cl 1,35
REF-23 Марка Б	0,30	0,30	Ti 0,08-0,10	0,65	Cl 1,35
REF-23M Марка А	0,25	0,40	Ti 0,08-0,10; Zr 4,0-5,0	0,65	Cl 1,35
REF-23M Марка Б	0,30	0,30	Ti 0,08-0,10; Zr 4,0-5,0	0,65	Cl 1,35
REF-24	0,50	0,01-0,02	Ti 0,08-0,10	0,65	F 0,32

Катализаторы REF-125 и REF-130 являются одними из последних разработок «НПП Нефтехим» и отличаются более высоким показателем стабильности [31]. Основу катализаторов составляет одинаковый носитель с содержанием стабилизирующего комплекса, отличие состоит лишь в соотношении платины и рения (Таблица 8).

Таблица 8. Характеристики катализаторов REF-125 и REF-130

Марка	REF-125	REF-130
Диаметр гранул, мм	1,2-1,6	
Массовая доля Pt : Re, %	0,25-0,30 : 0,38-0,42	0,27-0,31 : 0,27-0,31
Массовая доля Cl, %	1,2-1,5	
Насыпная плотность, г/см ³	0,62-0,66	
Удельная поверхность, м ² /г	200-250	
Общий объем пор, см ³ /г	0,6-0,8	
Внешний вид		

Благодаря более высокой стабильности, катализаторы серии REF позволяют получать риформат с выходом, достигающим 84-88 %мас. и

октановым числом 96-99 пунктов по исследовательскому методу в зависимости от фракционного состава.

Поколение полиметаллических катализаторов серии RU (Reformer Unit) представляют собой композиции платины и рения в различных соотношениях на γ -окиси алюминия с добавкой специальных промоторов и галоидов [11, 33, 42-44]. Принципы синтеза носителя и введения активных компонентов между марками не различаются (Таблица 9).

Таблица 9. Физико-химические свойства катализаторов риформинга серии RU

Марка	RU-125	RU-130
Диаметр гранул, мм	1,2-1,6	
Массовая доля Pt : Re, %	0,23-0,27 : 0,38-0,42	0,28-0,32 : 0,28-0,32
Массовая доля Cl, %	1,2-1,5	
Насыпная плотность, г/см ³	0,62-0,66	
Внешний вид		

Контакты данной серии предназначены для установок полурегенеративного типа и обеспечивают высокую селективность процесса – до 88 % мас. с ОЧ=96-98 при работе в «жестком» режиме. Основной особенностью является высокая стабильность при сохранении активности и селективности своих предшественников – катализаторов марок ПР и REF.

Говоря о зарубежных производителях катализаторов риформинга (Таблица 10), можно отметить наиболее крупных поставщиков: «UOP» (США), «Axens» (Франция), и «Criterion Catalyst», входящая в группу компаний «Shell» [11, 27-30, 45, 46].

Таблица 10. Физико-химические свойства зарубежных катализаторов риформинга

Фирма	Катализатор	Массовая доля компонентов, % Pt : Re	Насыпная плотность, кг/см ³
«UOP»	R-56*	0,25 : 0,40	0,84
	R-62*	0,22 : 0,44	0,71
	R-86*	0,25 : 0,40	0,72
	R-98	0,25 : 0,25	0,72
«Axens»	RG-482	0,30 : 0,30	0,59
	RG-492	0,30 : 0,62	0,59
	RG-582*	0,30 : 0,30	0,67
	RG-682*	0,30 : 0,44	0,67
«Criterion»	PR-9*	0,25 : 0,25	0,72

* Дополнительно промотирован хлором

Поколение катализаторов серии R, разработанные компанией UOP – это в своём большинстве несбалансированные (за небольшим исключением) биметаллические платиново-рениевые контакты. Первая серия катализаторов R-16 впервые содержала в своём составе рений [47]. Далее, последовательное усовершенствование привело к появлению высокостабильных контактов R-56, R-86, отличающихся стабильной удельной поверхностью, более высокой активностью и способностью к удерживанию хлора. Данные контакты имеют продолжительный пробег и обеспечивают стабильный выход продукта на протяжении всего цикла.

Серия RG – биметаллические катализаторы, содержащие платину и рений как в сбалансированном соотношении, так и нет. Обеспечивают высокий выход риформата C₅₊ (более 82 % мас.) за весь срок службы, выработку риформата с ОЧ=82–85 по моторному методу при содержании ароматических углеводородов 49–55 % мас. [11, 29-30, 46]

Из всего вышесказанного можно заключить, что совершенствование катализаторов риформинга практически достигло своего предела. Современные платиновые контакты, имея в своём составе лишь незначительные доли платины, обеспечивают высокий выход продукта заданного качества. Однако стимулы к совершенствованию катализаторов остаются велики, беря во

внимание тот факт, что катализаторы играют доминирующую роль в процессе риформинга.

1.3. Дезактивация катализатора риформинга

Во время эксплуатации контакт подвергается физико-химическим изменениям, что значительно влияет на качество продукта [20]. Непредельные углеводороды (олефины, циклоолефины и др.), образующиеся при дегидрировании, могут превращаться в более высокомолекулярные соединения и тем самым способствовать образованию кокса на катализаторе, что в конечном итоге приводит к его дезактивации [11, 48-54].

Причины дезактивации катализатора могут быть разделены на 4 основные группы [20]:

1. Отравление вследствие хемосорбции примесей (таких, как тяжелые металлы);
2. Размывание и поломка;
3. Старение, проявляющееся в потере удельной площади поверхности (на носителе или активных металлов);
4. Коксообразование.

Первые три причины являются необратимыми, в отличие от четвёртой, так как отложения кокса могут быть удалены с поверхности катализатора.

Коксообразование в процессе каталитического риформинга бензинов – одна из наиболее серьёзных и важных причин дезактивации катализатора. Механизм коксообразования был изучен во многих работах, но всё же сведения о нём недостаточны в связи со сложностью получения прямых экспериментальных данных, поскольку площадь поверхности платины на катализаторе составляет менее 1% от всей поверхности. Косвенным источником информации могут служить данные по превращению углеводородов на монокристаллах платины [11].

В работе [11] довольно подробно рассмотрен механизм образования кокса (Рисунок 2).

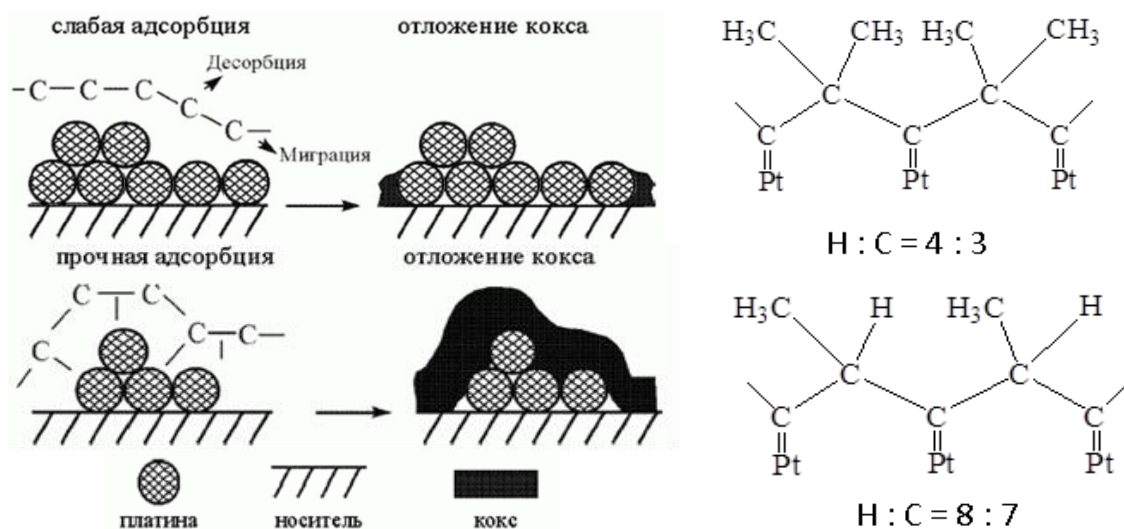


Рисунок 2. Схема образования кокса на поверхности катализатора риформинга

Поверхностные соединения образуются в результате диссоциативной адсорбции углеводородов. Эти углеродсодержащие соединения – аморфный (обратимый) кокс, имеет соотношение $\text{H} : \text{C} = 4 : 3$ и связан с металлом. При нарушении равновесия происходит необратимая адсорбция углеводородов, что приводит к образованию графитного кокса с соотношением $\text{H} : \text{C} = 8 : 7$. В обоих случаях характерно наличие прочной, кратной связи некоторых атомов углерода реагирующих молекул с атомами платины на поверхности катализатора.

В работе был сделан электронно–микроскопический анализ образцов катализатора PR-9, полученного после отработки цикла и, как следствие, подвергнутому процессу закоксовывания. Исследования выполнены на электронном микроскопе Hitachi S-3400 N (Рисунок 3).

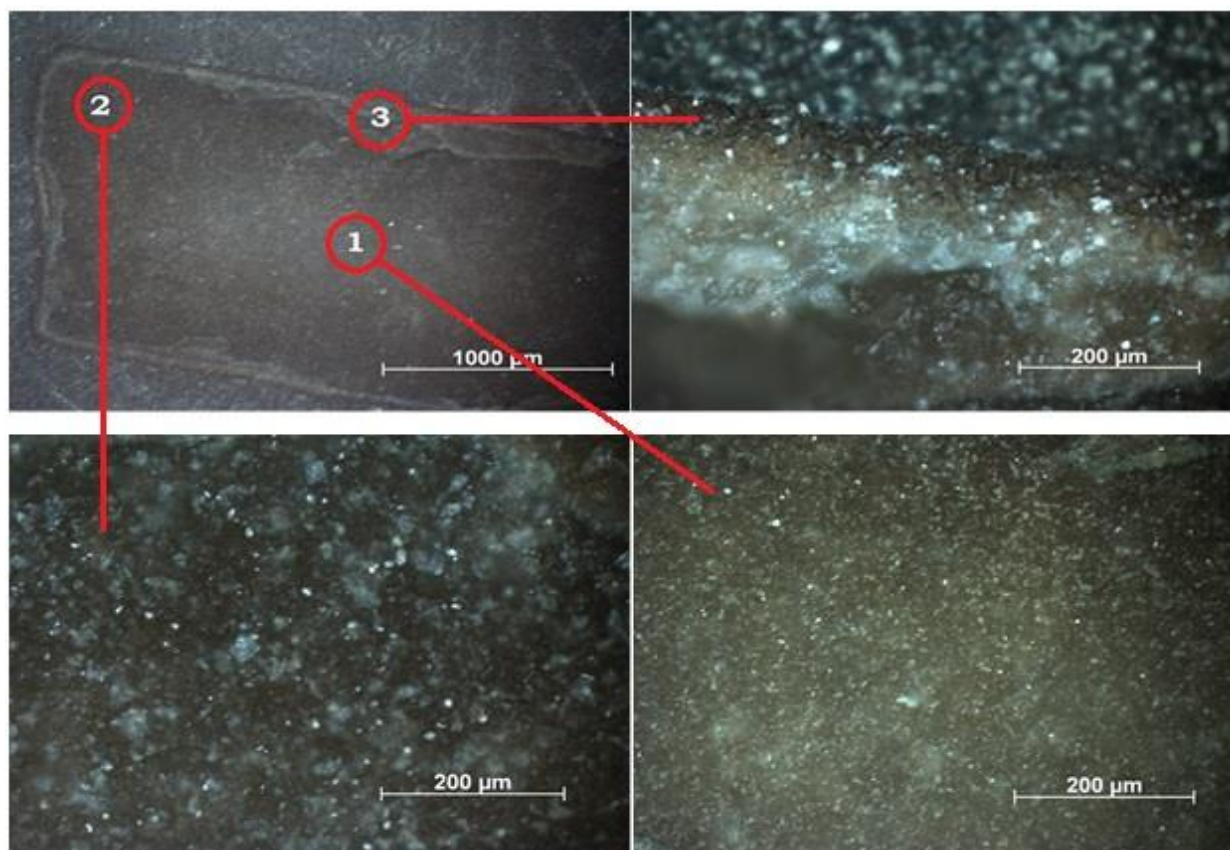


Рисунок 3. Зерно катализатора PR-9 с областями

1 – центральная; 2 – вокруг центральной; 3 – периферия

Из сделанных снимков видно, что поверхность катализатора покрыта высокодисперсными частицами кокса аморфного типа. Массовое содержание углерода по поверхности составляет 8 – 19 %, что позволяет утверждать, что на катализаторе осталось значительное количество кокса средней и высокой плотности (включая графитизированный кокс), не подвергшийся выжигу при промышленной регенерации ($T = 500\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Выполненный в этой работе дериватографический анализ [11] подтверждает сделанное выше заключение.

Несмотря на то, что коксовые отложения могут образовываться как на металлической, так и на кислотной функции катализатора, на основе анализа многочисленных результатов было выявлено, что наибольшему количеству продуктов коксообразования подвергается носитель [20].

Предотвращение процесса коксообразования – достаточно сложная и многосторонняя задача, прежде всего из-за того, что данное явление зависит от

многочисленных параметров: технологические условия проведения, состав сырья, индивидуальные свойства определенного катализатора [11, 20, 48-54].

1.4. Классификация технологического оформления процесса каталитического риформинга

Тип технологического оформления процесса каталитического риформинга определяют в зависимости от способа проведения регенерации катализатора. Выделяют три основных типа промышленных установок риформинга:

1. с периодической регенерацией (полурегенеративный);
2. с непрерывной регенерацией;
3. с циклической регенерацией.

Процесс полурегенеративного типа проводится при давлении 1,3–3,0 МПа, температуре 480–530°C и получил наибольшее распространение в мире – около 60% от общемирового объёма, тогда как процесс с непрерывной регенерацией занимает 28%, а с циклической – только 12% [20]. Выход риформата при эксплуатации установки полурегенеративного типа может составлять 80–88 % мас., рабочий цикл катализатора достигает 1 год и более. Октановое число по исследовательскому методу находится в диапазоне 94 – 98 пунктов.

Циклический вариант технологического оформления позволяет получать риформат с ИОЧ=95–103 и применяется в основном на заводах США. Характеризуется жёсткими условиями проведения (давление 0,9–2,1 МПа, температура – 505–550°C) и небольшими межрегенерационными циклами, составляющими до 40 суток.

В России подавляющее большинство промышленных установок каталитического риформинга работают по полурегенеративному типу. Процесс с непрерывной регенерацией является наиболее прогрессивным [20].

1.4.1. Процесс каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора

Процесс с непрерывной регенерацией катализатора (CCR – continuous catalyst regeneration reformer) по сравнению с полурегенеративным и циклическим типами представляет собой кардинальное изменение в технологии каталитического риформинга [20]. Отличительной особенностью данного технологического оформления является то, что в течение процесса катализатор непрерывно проходит регенерацию в специальном регенераторном устройстве и затем поступает в рабочие реакторы. Главными достоинствами CCR технологии, которые заметно выделяют её среди остальных типов, являются:

- получение риформата с высоким октановым числом (95–108 пунктов по исследовательскому методу) при работе с сырьём невысокого качества;
- использование катализаторов с меньшим показателем стабильности, но с более высокой селективностью и активностью;
- благоприятные термодинамические условия (низкое давление 0,9–2,1 МПа и высокая температура 505–550°C), низкое молярное соотношение водорода и сырья (2:5);
- длительный цикл работы из-за отсутствия необходимости остановки на регенерацию катализатора.

CCR процесс может быть представлен в двух вариантах технологического и аппаратного исполнения: реакторы могут быть расположены отдельно друг за другом, как показано на Рисунке 4, или же сложены один на другой, как на Рисунке 5.

Катализатор движется от низа одного реактора к верху другого. Регенерированный катализатор добавляют в первый реактор, в то время как отработанный поступает из последнего реактора в регенераторное устройство.

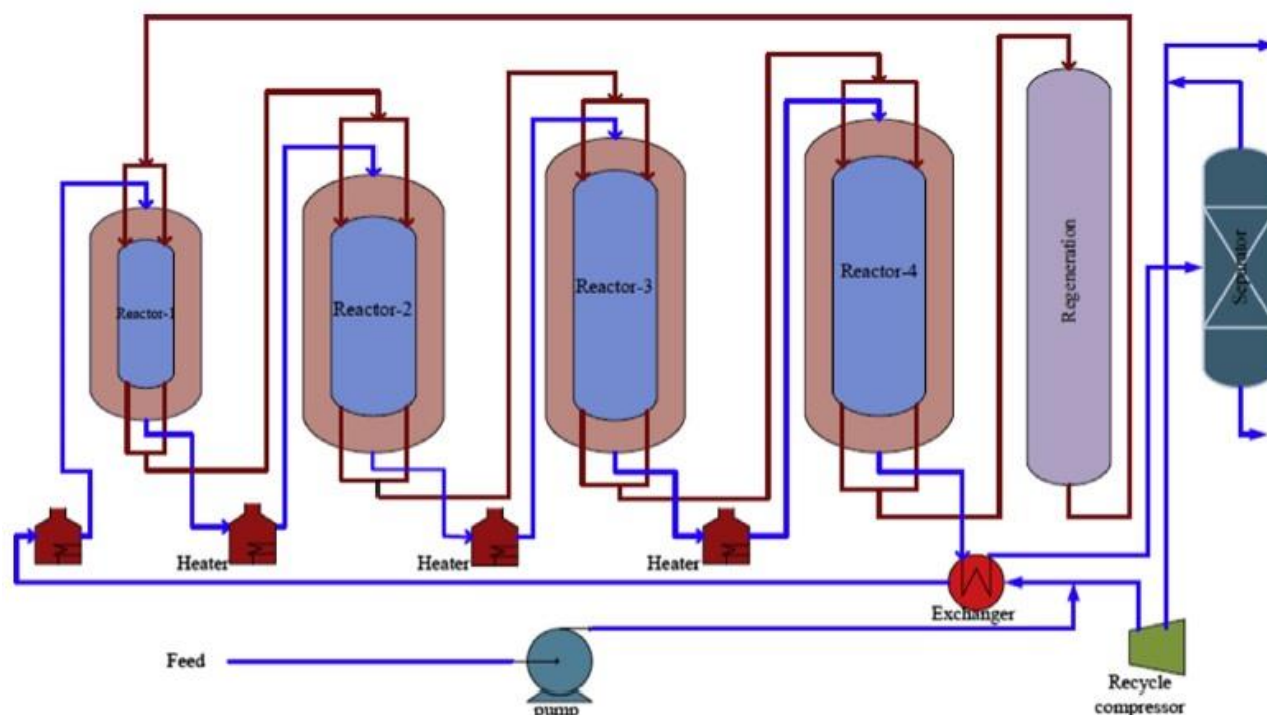


Рисунок 4. Технологическая схема CCR процесса с расположением реакторов друг за другом

Feed – сырьё (нафта); Reactor 1,2,3,4 – реактор 1,2,3,4; Heater – нагреватель (печь); Recycle Compressor – компрессор; Regenerator – регенератор; Exchanger – теплообменный аппарат; Separator – сепаратор; Pump – насос

В данном типе технологического оформления процесса используются лишь цилиндрические типы реакторов с радиальным либо аксиальным вводом [20].

Катализаторы CCR, как и все катализаторы риформинга, являются бифункциональными, то есть совмещают в себе кислотную и металлическую функции. Кислотную функцию выполняют хлориды на алюминии, металлическую – платина, зачастую с добавлением олова [20, 55], так как добавление этого металла способствует увеличению селективности ароматики, а также общей стабильной и регенерационной способности катализатора. Наиболее яркими примерами CCR катализаторов являются контакты серии R фирмы UOP и серии RG производства Axens [16, 45-46, 56].

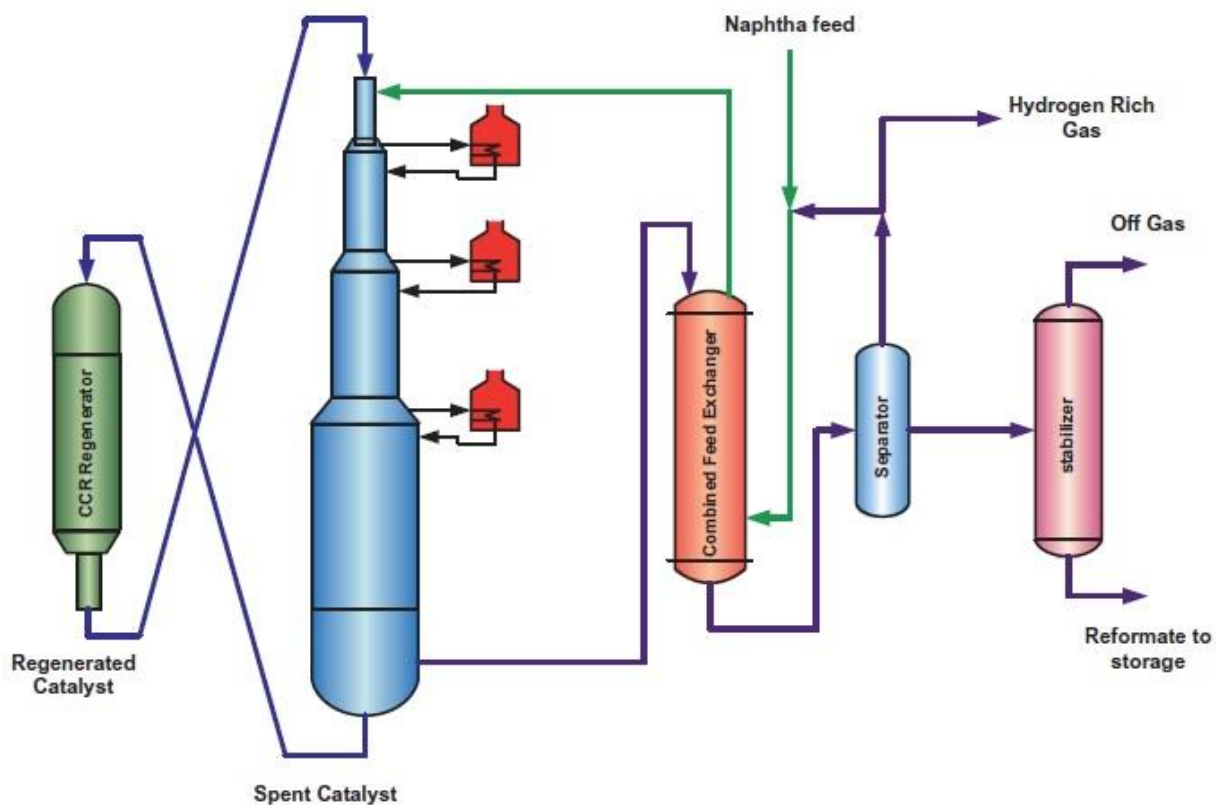


Рисунок 5. Технологическая схема CCR процесса с расположением реакторов друг на друге

Naphtha feed – сырьё (нафта); Hydrogen Rich Gas – ВСГ; Off Gas – отработанный газ; Reformat to Storage – риформат; Regenerated Catalyst – регенерированный катализатор; Spent Catalyst – отработанный катализатор; CCR Regenerator – CCR регенератор; Combined Feed Exchanger – комбинированный сырьевой обменный аппарат; Separator – сепаратор; Stabilizer – стабилизатор

Таким образом, процесс с непрерывной регенерацией катализатора является наиболее эффективным и прогрессивным среди существующих технологий риформинга. Его изучению и моделированию посвящено немало работ [12, 20, 57-62]. Следует отметить, что CCR технология значительно уступает технологии с периодической регенерацией по количеству установок: в настоящее время в России действует 4 установки, работающие по технологии CCR (Омск, Нижний Новгород, Ярославль и Новокуйбышевск), что составляет 30% от суммарного количества в стране. В ближайшие три года планируется ввод в эксплуатацию ещё 5 установок с движущимся слоем, тем не менее

технология с периодической регенерацией остается преобладающей – 67% установок, большинство из которых модернизировано путём снижения давления от 3,5–4,0 Мпа до 1,3–2,2 Мпа [35].

1.4.2. Конфигурации реакторных аппаратов процесса каталитического риформинга

Реактор каталитического риформинга является одним из основных устройств среди другой аппаратуры промышленной установки, поскольку в нём происходят целевые реакции превращения парафинов и нафтенов в ароматические соединения [63]. Важность реакторного устройства нельзя недооценивать, так как от его работы зависит экономичность процесса и качество получаемой продукции.

Реакторные аппараты риформинга могут классифицироваться по разным признакам: термодинамическое оформление, материал, направление движения потока сырья и катализатора [63, 64].

Конструкция реакторов риформинга в наибольшем количестве случаев представляет собой сосуд цилиндрического типа, внутри которого на специальной опорной решётке укладывается катализатор (Рисунок 6). Реакторы такого типа называются цилиндрическими и могут подразделяться на радиальный и аксиальный тип в зависимости от направления движения газосырьевого потока [11, 20, 63].

В реакторах радиального типа газосырьевая смесь проходит через слой катализатора в радиальном направлении, что позволяет значительно снизить гидравлическое сопротивление и уменьшить вероятность засорения катализатора продуктами коррозии [63]. Эффективность использования неподвижного зернистого слоя зависит от степени доступа газосырьевого потока к каждой частице катализатора. Поток во внешнем и внутреннем кольцах осуществляются в аксиальном направлении, но модель потока в слое частиц катализатора – в радиальном (Рисунок 6) [20].

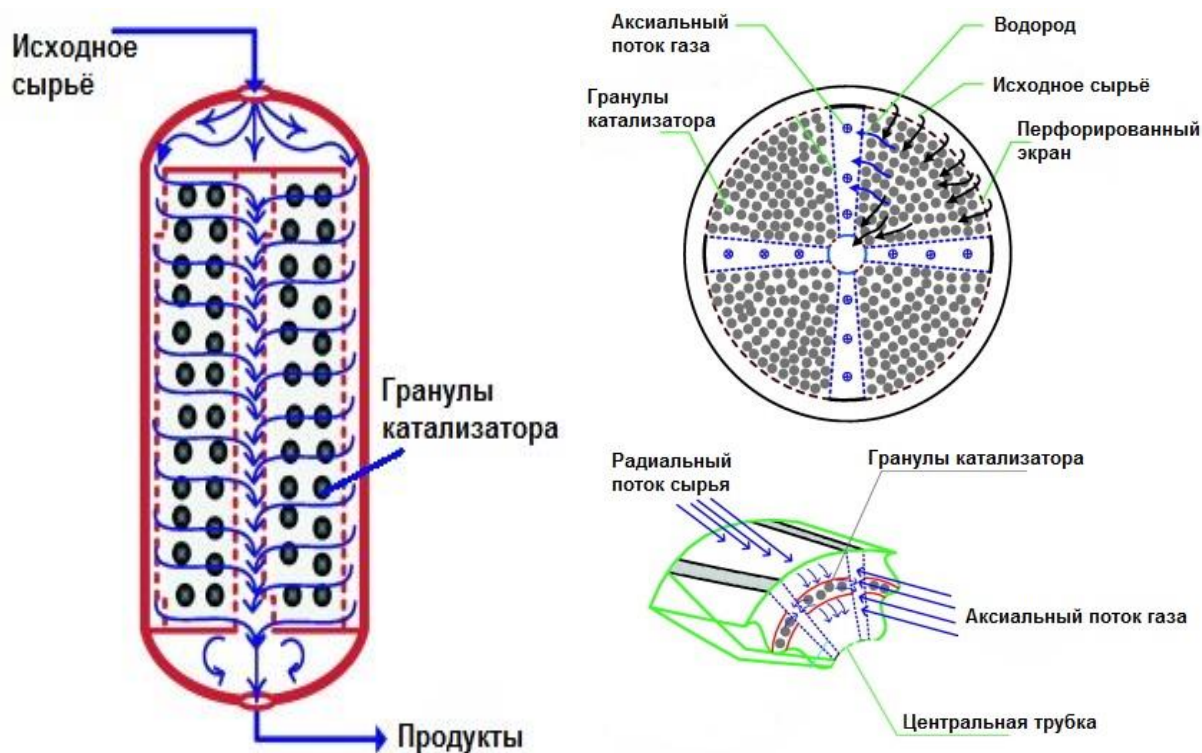


Рисунок 6. Схема цилиндрического реактора с радиальным вводом сырья и аксиальным вводом газового потока

В зарубежной практике отмечаются факты успешной эксплуатации реакторов сферической формы. Реакторная установка подобного типа обладает такими достоинствами, как низкий перепад давления и меньшая требуемая толщина материала. Данная конфигурация широко распространена в каталитическом риформинге как с аксиальным, так и с радиальным вводом сырья. Тем не менее, на отечественных предприятиях реакторы сферического типа не нашли применения в связи со сложностью изготовления, ограниченности в диаметре и большой удельной площади [63]. Важно отметить тот факт, что на сегодняшний день нефтеперерабатывающая отрасль в России на 90 % может обходиться отечественными разработками оборудования, в частности, российскими реакторами [65].

1.4.3. Способы оптимизации работы реакторного оборудования установки риформинга

По вопросам улучшения работы реакторных устройств установки каталитического риформинга проведено немало исследований. Можно выделить несколько основных направлений оптимизации реакторных аппаратов для процесса риформинга:

- применение мембранных технологий;
- выбор оптимального направления движения газосырьевого потока;
- работа на пониженном давлении;
- использование «совмещенного» реактора для параллельного протекания двух процессов.

Мембранные технологии нашли применение во многих отраслях, в том числе и нефтехимической. Её принцип заключается в использовании полунепроницаемых перегородок для осуществления процесса разделения веществ [66-71].

Для реакторов риформинга цилиндрического типа используется тонкий слой, состоящий из серебра и палладия. Им покрываются стенки внутренний трубы, в которую уложен катализатор и через которую поступает газ. Для сферических реакторов мембранным слоем из Pd-Ag покрыта внутренняя сфера устройства. Поступающий через мембрану газ взаимодействует с нанесёнными веществами, что в итоге приводит к увеличению скорости реакций, а также смещению её равновесия в сторону образования продуктов, что позволяет достичь более высокого выхода [20].

Исследование направлений движения газосырьевых потоков проведено в некоторых работах [11, 72]. Установлено, что выбор направления движения оказывает влияние на выход продукта. Это связано с тем, что при определенном направлении движения потока достигается большая степень контакта катализатора с сырьём, что в итоге приводит к более высокой степени превращения и увеличению выхода.

Совмещение протекания двух процессов в одном реакторе позволяет значительно сократить капитальные и эксплуатационные затраты. Ярким примером данного направления оптимизации является новый термически соединённый реактор [20, 73-77]. Основная идея заключается в том, что в реакторе подобного типа протекают два процесса с различными тепловыми эффектами: экзотермическим и эндотермическим. Реакции риформинга, являющиеся по своей природе эндотермическими, протекают в одном и том же реакторе одновременно с реакцией гидрирования нитробензола в анилин для использования выделяемого тепла в качестве источника [20]. Схема данного типа реактора представлен на Рисунке 7.

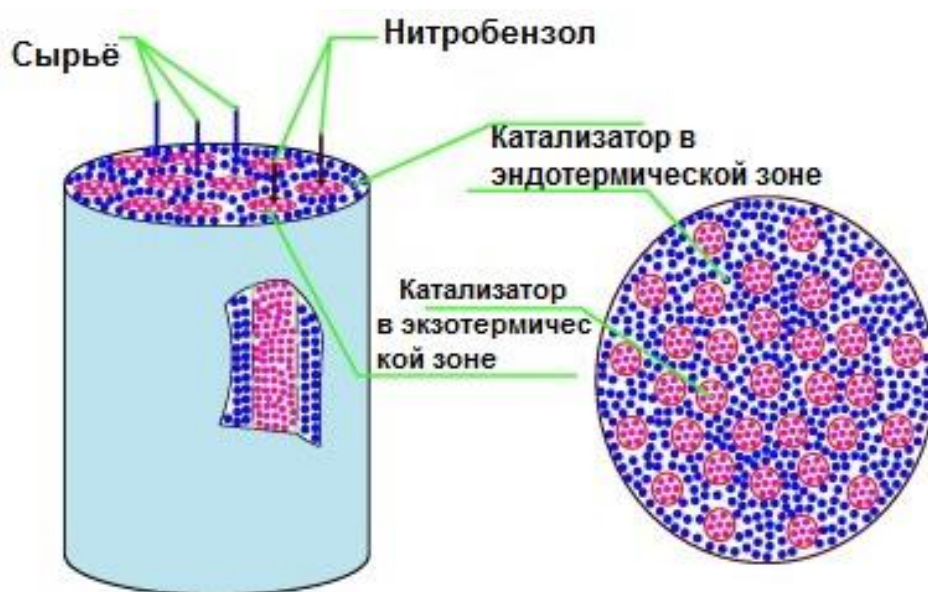


Рисунок 7. Схема совмещенного реактора

Каталитический риформинг протекает в межтрубном пространстве, тогда как экзотермическое гидрирование нитробензола в анилин, обеспечивающее процесс риформинга выделением тепла, происходит в трубной зоне. В связи с чем, отпадает необходимость использовать дополнительное оборудование для подогрева смеси риформинга. Также существует вариант реактора со стационарным слоем, в котором процесс каталитического риформинга бензинов совмещен с гидродеалкилированием толуола [20, 77].

Данная идея служит наглядным примером способа оптимизации и сокращения затрат на производство, однако вместе с тем она довольно сложна в исполнении и пока не получила широкого распространения.

Проведение процесса при пониженном давлении в реакторе является довольно прогрессивной идеей, так как именно в области низких давлений находится благоприятная термодинамическая область для протекания целевых реакций риформинга [78]. Технология с непрерывной регенерацией катализатора является одной из наиболее подходящих способов осуществления процесса при пониженном давлении, однако количество ССР установок в России и мире значительно уступает процессу полурегенеративного типа. В связи с чем, поиск оптимальных условий эксплуатации дорогостоящего платинового катализатора при пониженном давлении на установках со стационарным слоем катализатора является более чем актуальной идеей.

1.5. Перспективы и направления развития процесса каталитического риформинга в России и за рубежом

За более чем 50-летний период использования в мировой нефтепереработке, процесс каталитического риформинга бензинов прошёл период развития, в течение которого сменилось 3 поколения катализаторов, модернизировались технология и оборудование. Главный прогресс в совершенствовании технологии процесса выразился, прежде всего, в снижении рабочего давления более чем в 10 раз (с 4,0 до 0,35 МПа) и разработке и внедрению технологии каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора [79-83].

Рассматривая развитие технологии каталитического риформинга в мире (опираясь на опыт зарубежных ведущих фирм UOP и Axens), можно отметить два основных направления [79]:

- оптимизация технологических режимов действующих промышленных установок путём снижения давления с 2,5–3,0 МПа до 1,2–1,5 МПа;

- эксплуатация новых высокоэффективных полиметаллических катализаторов, обеспечивающих увеличение жёсткости процесса (до 98 пунктов по ИМ) и выхода целевых продуктов (на 3-5 % мас.), при этом сохраняя высокую стабильность на протяжении 1-2 года эксплуатации.

В России одним из актуальных направлений развития процесса каталитического риформинга бензинов является увеличение жёсткости и селективности процесса путём оптимизации технологических режимов на действующих промышленных установках (по аналогии с фирмами UOP и Axens), и применением высокостабильных катализаторов, специально разработанных для эксплуатации в условиях среднего и низкого давления.

Помимо вышеописанных основных направлений, проводятся исследования в сфере создания новых катализаторов риформинга: специальных с повышенной кислотностью и цеолитсодержащих (безплатиновых) [79, 84-85]. Первые способствуют повышению активности процесса и снижению содержания ароматических углеводородов в катализате, при этом технологическая схема процесса остается без изменений. Данная разработка принадлежит ИППУ СО РАН и НПФ «ОЛКАТ», имеется опыт их эксплуатации в промышленных условиях [79, 35, 39]. Вторые способствуют повышению аренов в продукте, отличаются способностью эксплуатации, как в среде водорода, так и без, а также более низкой стоимостью из-за отсутствия в составе платины [84, 85].

Следует отметить развитие направления оптимизации технологической схемы процесса риформинга, которое привело к появлению новых каталитических технологий производства высокооктановых компонентов моторных топлив, активно разрабатываемых и исследуемых в ИППУ СО РАН – биформинг и экоформинг. Суть биформинга заключается в совместной переработке C_3 - C_4 алканов и бензиновых фракций, в результате чего достигается полный рецикл образующихся в процессе лёгких углеводородных газов на совместную с бензинами переработку в высокооктановые компоненты

бензинов. Существует два варианта процесса: Биформинг-1 и Биформинг-2, апробированные в пилотном и промышленном масштабе.

В основе технологии процесса экоформинга лежит осуществление процесса риформинга на действующей промышленной установке с получением продукта с октановым числом по исследовательскому методу 94–95 пунктов, и последующим выделением бензол– и гептансодержащей фракции для дальнейшей переработки. Цель нового процесса заключается в снижении содержания ароматических углеводородов (на 5–8 % мас.), что обусловлено ужесточением требований к моторным топливам [86].

1.6. Постановка задачи исследования

Вследствие высокой потребности в производстве высокооктановых компонентов топлива процесс каталитического риформинга бензинов занимает одно из ведущих мест в современном нефтехимическом производстве, и задача его совершенствования остаётся актуальной, как в России, так и за рубежом. Оптимизация процесса каталитического риформинга может проходить по пути разработки более высокоактивных и селективных катализаторов, совершенствованию промышленного оборудования либо оптимизации технологических условий проведения процесса.

В направлении повышения уровня платиносодержащих катализаторов риформинга достигнуты значительные результаты: современные контакты обеспечивают высокий уровень выхода продукта заданного качества, несмотря на незначительные количества платины, входящий в состав. Вопрос оптимизации реакторных аппаратов также достаточно успешно решён: современные контактные устройства, применяемые на НПЗ, обеспечивают низкое гидравлическое сопротивление, равномерное распределение газосырьевого потока и меньшую вероятность засорения катализатора продуктами коррозии благодаря увеличению живого сечения для прохода газов.

Всё это способствует увеличению выхода продукта и продолжительности межрегенерационного периода катализатора.

Направление оптимизации технологического оформления процесса на данном этапе является наиболее прогрессивным и актуальным. Термодинамически благоприятные условия протекания целевых реакций находятся в области низких давлений и высоких температур. Рабочее давления процесса – одна из основных технологических характеристик, оказывающая значительное влияние на выход и качество продукта. Основная проблема оптимизации процесса каталитического риформинга путём регулирования рабочего давления заключается в том, что, варьируя давление в меньшую сторону, можно добиться увеличения выхода и октанового числа риформата, водорода и ароматических углеводородов по причине смещения равновесия реакции дегидрирования и дегидроциклизации. Тем не менее, одновременно с увеличением выхода и улучшением качества продукта, происходит более быстрое закоксовывание катализатора, что неизбежно ведёт к его скорой дезактивации и сокращению рабочего цикла.

Подводя итог вышесказанному, можно утверждать, что оптимизация процесса каталитического риформинга путём снижения давления является актуальной задачей. Следует учитывать, что данный процесс является сложным с точки зрения установления кинетических и термодинамических закономерностей, в связи с многообразием протекающих химических реакций, а также непостоянством состава сырья и сложным механизмом дезактивации катализатора. Данная задача может быть решена только с применением метода математического моделирования на физико-химической основе.

Цель диссертационной работы заключается определении технологических параметров процесса каталитического риформинга, при которых достигается максимальный выход продукта заданного качества в условиях снижения рабочего давления, с учётом изменения состава углеводородного сырья и процесса коксообразования с использованием нестационарной математической модели.

Для достижения поставленной цели необходимо решить **научную задачу**, заключающуюся в установлении кинетических параметров процесса каталитического риформинга на основании данных о закономерностях протекания целевых и побочных реакций, в условиях непостоянства углеводородного состава сырья и процесса коксообразования.

Этапы исследования

1. Проведение промышленных испытаний процесса каталитического риформинга и лабораторных анализов углеводородного состава сырья и продуктов.
2. Определение термодинамических и кинетических закономерностей протекания процесса каталитического риформинга в промышленных реакторах.
3. Определение кинетических параметров процесса в промышленных условиях при снижении давления с учётом реакций коксообразования на поверхности катализатора и непостоянства состава сырья.
4. Разработка и применение прогностических моделей для определения технологических параметров процесса риформинга на стадии каталитического превращения, при которых достигается максимальная степень превращения углеводородов при условии коксообразования и изменении состава перерабатываемого сырья.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования в данной работе являются установки каталитического риформинга полурегенеративного типа АО «Ачинский НПЗ Восточной нефтяной компании» и ООО «РН – Комсомольский НПЗ» с загруженными промышленными катализаторами. В главе приведены технологическая схема процесса с неподвижным слоем катализатора, характеристики катализаторов, сырья и продукции установок. В качестве метода исследования использован метод математического моделирования. Приведены примеры экспериментальных данных процесса, полученных с промышленных установок, способы их обработки и расчётов для исследования.

2.1. Описание технологического процесса каталитического риформинга полурегенеративного типа

Типичная установка каталитического риформинга состоит из следующих блоков [1-9, 11]: предварительная гидроочистка сырья, реакторный блок риформинга, сепарация парогазовой фазы от жидкой, стабилизация бензина (Рисунок 8).

Сырье проходит предварительную гидроочистку, и затем направляется в секцию риформинга, где смешивается с циркулирующим ВСГ. Затем, пройдя подогрев в секции печи, направляется в реактор первой ступени Р-1. Число реакторов составляет 3 или 4, которым соответствует число секций многокамерной печи для межступенчатого подогрева реакционной смеси. На выходе из последнего реактора смесь охлаждается, после чего производится сепарация ВСГ. Поток ВСГ разделяется: большая часть поступает на приём компрессора, а избыток ВСГ, образующийся в процессе, выводится с блока риформинга на блок предварительной гидроочистки бензина или направляется иным потребителям.

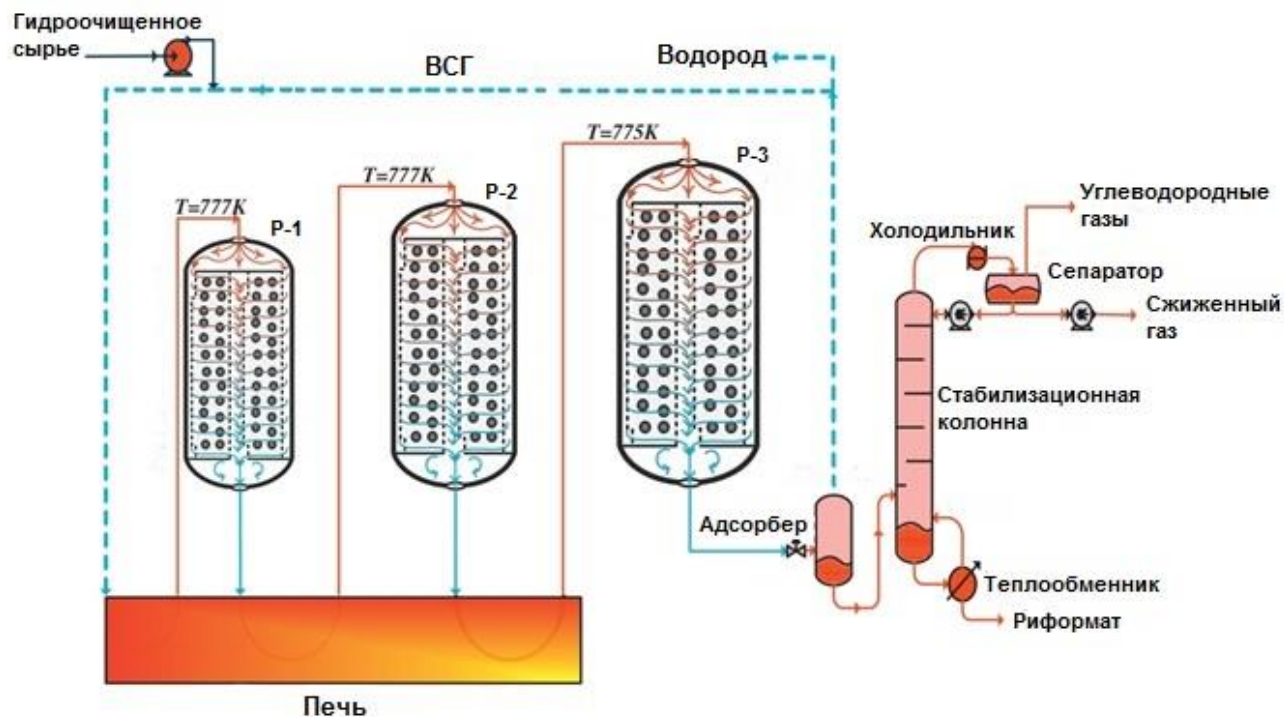


Рисунок 8. Схема установки каталитического риформинга полурегенеративного типа

Нестабильный катализат, выводимый из сепаратора поступает в стабилизационную колонну. Головная фракция стабилизации после конденсации и охлаждения направляется в приёмник для флегмы, откуда частично используется для орошения колонны, а избыток выводится с установки. Стабильный катализат (рифформат) далее поступает в товарный парк в качестве компонента для приготовления бензинов [20].

2.2. Характеристика установки ЛК-6Ус ОАО «Ачинский НПЗ»

Секция 200 каталитического риформинга с предварительной гидроочисткой установки ЛК-6Ус НПЗ г. Ачинска относится к полурегенеративному типу. Успешно эксплуатируется с августа 1983 г. Основные технологические параметры и состав загруженного катализатора представлены в Таблице 11 [18, 19].

Таблица 11. Технологические параметры установки ЛК-6Ус

Количество реакторов, шт.	3
Объемная скорость подачи сырья, час ⁻¹	1,0÷1,8
Кратность циркуляции ВСГ, м ³ /м ³	1200÷1500
Температура входа, °С	490

Осенью 2014 г. на установке риформинга ЛК 6Ус (секция 200) ОАО «Ачинский НПЗ-ВНК» была произведена замена отработавшего 6 межрегенерационных периодов зарубежного катализатора R-98 (UOP) на отечественную композицию РБ-33У/РБ-44У марки Ш в шариковой форме. Проведённый фиксированный пробег на установке подтвердил заявленные характеристики завода-изготовителя, в связи с чем, катализаторы РБ-33У/РБ-44У марки Ш (Таблица 12) продолжают успешно эксплуатироваться.

Таблица 12. Состав и свойства катализаторов, используемых на установке

Характеристика/Тип катализатора	R-98	РБ33У марки Ш	РБ44У марка Ш
Массовая доля компонентов, %			
- платины	0,25	0,30	0,25
- рения	0,25	0,30	0,40
Насыпная плотность, кг/см ³	0,72	0,7-0,8	0,72
Промотирован хлором	Да	Да	Да

В качестве сырья для секции каталитического риформинга служит фракция 85-180°С. Перед подачей в реакторный блок риформинга сырьё проходит предварительную гидроочистку в соответствующем реакторном блоке. Основным продуктом, получаемым на установке, является компонент высокооктановых бензинов – стабильный катализат.

Технологическая схема процесса риформинга для данной установки соответствует классической схеме проведения каталитического риформинга в реакторах со стационарным слоем катализатора: предварительно гидроочищенное сырьё смешивается с ВСГ, подогревается в печах и в реакторах риформинга на стационарном слое катализатора РБ-33У/44У марки

III протекают реакции, приводящие к повышению октанового числа продукта: реакции ароматизации, изомеризации и дегидроциклизации. Далее происходит процесс сепарации и стабилизации катализата. Особенностью процесса для данной установки можно назвать технологию вывода бокового погона стабилизационной колонны, которая основывается на возможности разделения стабильного катализата по фракционному составу на две узкие фракции: НК-135°С и КК-135°С. Вывод определенного количества фракции НК-135°С боковым погоном из стабилизационной колонны позволяет увеличить октановое число и снизить содержание бензола, без изменения технологического режима реакторного блока секции [18, 19].

2.3. Характеристика установки Л-35-11/450К «Комсомольского НПЗ»

Установка каталитического риформинга Л-35-11/450К с предварительной гидроочисткой является производственным подразделением ОАО «НК «Роснефть» – Комсомольский НПЗ» и предназначена для переработки прямогонной фракции НК-160°С, получаемой из смеси Сахалинской и Западно-Сибирской нефтей. Введена в эксплуатацию в апреле 2001 года [17]. Основные технологические параметры установки и состав загруженного катализатора приведены в Таблице 13, 14.

Таблица 13. Технологические параметры установки каталитического риформинга Л-35-11/450К

Количество реакторов, шт.	4
Температура в начале цикла, °С	478-480
Объёмная скорость подачи сырья, час ⁻¹	1,4
Кратность циркуляции ВСТ, м ³ /м ³	1200
Соотношения «водород : сырьё», моль	8:1
Мощность по сырью, тыс. т/год	560

На установке загружен зарубежный катализатор PR-9 французской фирмы «Ахепс», состав которого приведен в Таблице 14.

Таблица 14. Состав и свойства катализатора PR-9

Характеристика катализатора	PR-9
Массовая доля компонентов, %	
- платины	0,25
- рения	0,25
Насыпная плотность, кг/см ³	0,72
Промотирован хлором	Да

Сырьём для установки служит предварительно прошедшая гидроочистку бензиновая фракция НК-160°С первичной перегонки нефти. Как и в блоке риформинга секции 200 установки ЛК 6Ус Ачинского НПЗ, процесс проходит по стандартной схеме риформинга на установках с неподвижным слоем катализатора. На установке Л-35-11/450К предусмотрено 4 реактора: Р-2, Р-3, Р-4, Р-5 – вертикальные цилиндрические аппараты со сферическими днищами, с радиальным вводом сырья, различающимися между собой диаметром, высотой и объёмом загружаемого катализатора. Процентное соотношение загрузок катализатора по реакторам 10:15:25:50 [17].

Основные получаемые продукты:

1. стабильный катализат с ОЧИ = 92-95 пунктов как основной компонент для приготовления товарных неэтилированных бензинов марок А-76, А-92, А-95 [87] в разных соотношениях;
2. фракция НК-85°С, используемая для приготовления бензинов и в качестве сырья блока изомеризации.

2.4. Исследование процесса каталитического риформинга с применением метода математического моделирования

Каталитический риформинг – наукоёмкий процесс с точки зрения изучения в силу ряда причин [88, 89]:

- сложный, многокомпонентный состав (более 150 веществ) сырья и продуктов;

- множество реакций, протекающих одновременно, скорости которых различаются на 1-2 порядка;
- бифункциональный механизм катализаторов;
- воздействие явлений дезактивации катализаторов.

Катализатор – ключевой компонент процесса, так как именно от его свойств зависит выход и качество получаемого продукта, и так или иначе изучение процесса каталитического риформинга подразумевает исследование и подбор контактов. Существует широкий выбор методов оценки состояния катализатора до и после реакции в зависимости от условий его эксплуатации и состава сырья [11, 90-91]. Условно их можно разделить на кинетические и инструментальные. Первые описывают основные критерии работы катализатора посредством измерения скоростей элементарных стадий каталитического процесса и самой реакции при изменении различных параметров, влияющих на скорость (концентрация реагирующих веществ, температура, кратность циркулирующего газа). При помощи вторых возможно определить физико-химические свойства катализаторов. Однако наиболее полное представление о работе катализатора можно получить при помощи метода математического моделирования, который основывается на совокупности результатов, как инструментальных, так и кинетических подходов к исследованию [11].

Суть метода математического моделирования заключается в изучении свойств объекта на математической модели, которая учитывает переход с лабораторных условий на производственные и позволяет избежать серии трудоёмких промышленных испытаний [88, 90-91]. Математическая модель технологического процесса представляет собой совокупность математических структур (уравнений, неравенств, и т.д.), адекватно описывающих свойства изучаемого объекта.

Таким образом, полноценное изучение промышленного процесса каталитического риформинга бензинов возможно с использованием математической модели, которая учитывает нестационарность процесса и

особенности механизма превращения углеводов на поверхности бифункционального катализатора в условиях изменения технологического режима и состава сырья [92-96].

В настоящее время существует широкий выбор моделирующих программ для изучения химико-технологических процессов [10, 97-98]: Hysys и Hysim (канадской компании Hyprotech Ltd), Aspen Plus (американской компании Aspen Technologies, Inc.), Pro II и ProVision (американской фирмы Simulation Sciences, Inc.), CHEMCAD III (Chem Stations, Inc.) и другие. К отечественным разработкам принадлежат продукты КОМФОРТ от производителя ВНИИГАЗ и GIBBS от фирмы «Топэнергобизнес».

Перечисленные средства моделирования обладают различными возможностями и могут быть использованы как для разработки, анализа и проектирования новых, так и для анализа работы существующих производств. К достоинствам большинства существующих программ можно отнести наличие обширных баз данных, возможность моделирования широкого круга процессов, развитый графический интерфейс. Несмотря на перечисленные достоинства, применение их может вызывать серьёзные затруднения по ряду причин: серьёзные затраты на приобретение и поддержку (десятки – сотни тысяч долларов США), ограничение набора аппаратов типовыми или идеализированными моделями, невозможность использования оригинальных авторских разработок.

В данной работе рассмотрено применение компьютерной системы сопровождения процесса каталитического риформинга, позволяющей подобрать катализатор для конкретной промышленной установки и провести мониторинг и прогнозирование её работы. Основное преимущество данной системы перед другими заключается в том, что она позволяет подобрать катализатор для определённого производства, беря во внимание нестационарный характер процесса [99-105].

Компьютерная моделирующая система «Активность», разработанная в Отделении химической инженерии Томского политехнического университета,

позволяет производить анализ таких показателей, как активность катализатора, отложение кокса на поверхности катализатора, выход и качество целевого продукта. В её основу заложена математическая модель, учитывающая нестационарные закономерности процесса риформинга.

Система «Активность» включает набор основных блоков: термодинамические данные (база данных), различные программно-реализованные методы расчета термодинамических свойств, набор кинетических модулей, расчет математической модели процесса в различных типах реакторов, проведение вариаций режимных параметров с определением предельных возможностей процесса в реакторах, решение задач технологической оптимизации эффективными алгоритмами с целью получения оптимального режима. Данные блоки и подсистемы обеспечивают решение задачи моделирования химико-технологических процессов (Рисунок 9).

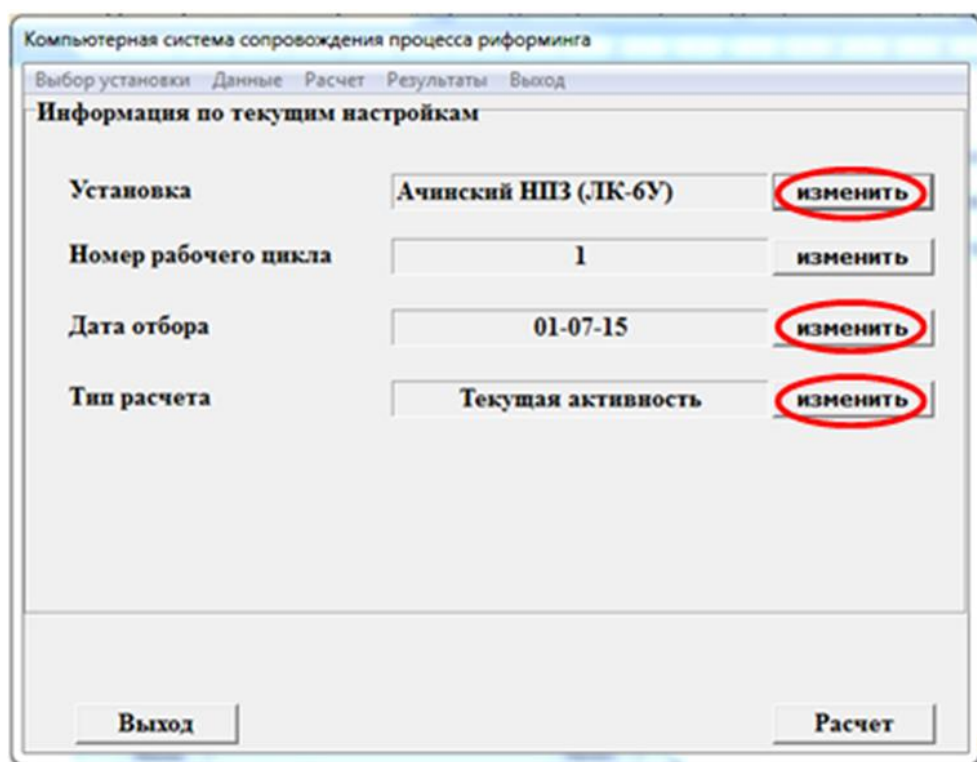


Рисунок 9. Основное окно программы

Как видно из Рисунка 9, компьютерная система позволяет выбрать из списка определённую промышленную установку риформинга, установить дату отбора, задать тип расчёта и указать номер рабочего цикла (вручную). При проведении расчётов в качестве исходных данных используются данные

хроматографического анализа и технологические параметры конкретной установки, полученных с предприятия [105-110].

2.5. Экспериментальные данные

Одним из этапов решения поставленной задачи исследование является проведение серии опытно-промышленных испытаний процесса каталитического риформинга с неподвижным слоем катализатора и получение результатов лабораторных анализов состава исходного сырья и продукта. Анализы составов проводились в заводских лабораториях предприятий по методикам, перечисленным в Таблице 15, с применением современного оборудования в период стажировок программы аспирантской подготовки [17-19]. Полный список используемых методик [111-115] для проведения аналитического контроля сырья и продуктов объектов исследования приведен в Приложении А.

Кроме информации об углеводородном составе, для мониторинга установки с загруженным катализатором необходимы значения основных технологических параметров: температуры, давления, расхода сырья и ВСГ, состав и влажность ВСГ, содержание серы в гидрогенизате, объём переработанного сырья и перепад температур в реакторах. Все эти данные содержатся в формате excel в виде таблицы и представляют собой большой массив большой массив (Рисунок 10).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V
1																						
2																						
3																						
4	Дата	Сутки работы катализатора с начала процесса	Реакторный блок																			
5			Расход сырья на блок реформинга, м ³ /ч	Расход ЦПСГ, л/ч	Давление ВСТ на входе компрессора, кгс/см ²	Давление на входе в реактор 1 ступени, кгс/см ²	Температура входа в реакторы, °C:			Перепад температуры в реакторах, °C:			Перепад давления в реакторах, кгс/см ² :			Давление на выходе из реактора 3 ступени, кгс/см ²	Давление в сепараторе высокого давления, кгс/см ²	Суммарный перепад температур, °C	Температура в сепараторе высокого давления, °C	Количество ВСТ обрабатываемого с блока реформинга, т/ч	Расход на oxide в колонну стабилизатора, м ³ /ч	Температура oxide в стабилизаторную колонну, °C
6							1 ступень	2 ступень	3 ступень	1 ступень	2 ступень	3 ступень	1 ступень	2 ступень	3 ступень							
7		Номер числа (6)																				
703	04.11.15	1	0	199698	14,8	12,9	282,0	284,3	287,3	-12,7	-12,7	-18,7	0,1	0,1	0,3	12,3	11,7	-44	9,52873	218,4771	-0,2384	-6,52828
704	05.11.15	2	103	183752	23,2	21,5	434,7	434,4	433,8	33,7	20,9	16,5	0,2	0,1	0,5	20,5	19,5	71	23,2397	5899,531	111,68	123,4313
705	06.11.15	3	109	187980	24,5	22,9	443,2	443,9	444,9	41,2	22,3	13,5	0,2	0,2	0,6	21,8	20,6	77	25,9815	3854,434	53,593	128,4441
706	07.11.15	4	127	180923	25,9	23,9	467,9	467,9	468,0	55,6	27,3	11,6	0,2	0,2	0,7	22,5	21,0	94	20,6483	3155,575	14,661	133,0231
707	08.11.15	5	126	182867	25,7	23,8	466,0	465,9	466,0	55,2	27,4	11,5	0,2	0,2	0,7	22,5	21,0	94	20,6052	5628,059	7,8803	124,8074
708	09.11.15	6	132	186944	26,1	24,0	472,0	471,9	471,8	59,4	29,4	11,2	0,2	0,2	0,7	22,6	21,0	100	22,2381	7908,173	7,9088	142,038
709	10.11.15	7	138	184168	26,2	24,1	475,5	475,5	475,4	62,8	31,6	12,5	0,2	0,2	0,7	22,7	21,0	107	20,325	8884,396	11,171	142,5675
710	11.11.15	8	138	184862	26,4	24,2	476,9	476,9	476,8	63,6	31,7	12,4	0,2	0,2	0,7	22,7	21,0	108	20,5614	8805,865	13,998	142,0256
711	12.11.15	9	138	185949	26,4	24,2	477,3	477,3	477,3	63,6	31,2	11,8	0,2	0,2	0,7	22,8	21,0	107	21,2097	9031,192	17,129	142,3153
712	13.11.15	10	140	183125	26,3	24,2	477,3	477,3	477,3	64,4	32,2	13,1	0,2	0,2	0,7	22,7	21,0	110	19,515	9226,779	18,151	142,7897
713	14.11.15	11	141	182163	26,4	24,2	477,3	477,3	477,6	64,7	32,1	11,9	0,2	0,2	0,7	22,8	21,0	109	18,9349	9348,528	20,875	141,9097
714	15.11.15	12	141	185016	26,7	24,4	476,8	476,8	476,9	63,5	30,6	8,5	0,2	0,2	0,7	22,8	21,0	103	17,875	9609,837	25,715	139,2613
715	16.11.15	13	141	184979	26,5	24,3	473,2	473,1	472,7	61,2	30,4	8,8	0,2	0,2	0,7	22,8	21,0	100	20,3076	9528,507	35,337	140,6597
716	17.11.15	14	120	177904	22,4	20,6	413,5	418,5	421,4	39,0	20,3	-1,0	0,1	0,2	0,6	19,6	18,3	58	18,3187	7420,985	46,03	120,4367
717	18.11.15	15	144	184115	26,5	24,3	473,0	473,0	473,0	61,5	30,6	10,0	0,2	0,2	0,7	22,8	21,0	102	20,4271	7420,985	81,842	141,8173
718	19.11.15	16	143	185127	26,6	24,3	472,3	472,3	472,3	61,0	30,3	10,0	0,2	0,2	0,7	22,8	21,0	101	21,9931	7652,472	83,323	142,3186
719	20.11.15	17	144	182390	26,5	24,3	472,5	472,3	472,3	61,6	30,2	11,0	0,2	0,2	0,7	22,8	21,0	103	20,07	7440,08	86,11	141,45
720	21.11.15	18	146	183199	26,5	24,3	472,4	472,4	472,3	61,4	30,7	11,2	0,2	0,2	0,7	22,8	21,0	103	21,98	8345,79	77,71	142,21
721	22.11.15	19	145	186249	26,6	24,3	472,4	472,3	472,3	60,9	29,6	10,1	0,2	0,2	0,7	22,8	21,0	101	22,05	8842,31	47,53	142,19

Рисунок 10. Таблица технологических параметров реакторного блока установки ЛК 6Ус

Выбрав технологическую установку, в появившемся новом окне в определённые ячейки нужно внести данные из таблицы технологических параметров. Каждой дате эксплуатации катализатора соответствуют свои технологические характеристики. В зависимости от установки, реакторов может быть 3 или 4, что отражено в программе (Рисунок 11, 12). Данные заносятся вручную, даты выбираются с диапазоном в 1 неделю.

Технологические параметры процесса риформинга

Дата отбора
03.07.2015

Дата регенерации катализатора
11.06.2013

Объем переработанного сырья, т.
60678

Расход ВСГ, м.куб/час
207221,0

Влажность ВСГ, ppm
22,0

Серы в гидрогенизате, ppm
0,10

Расход сырья, м.куб/час
157,0

Гидрогенизат

Печь

Катализат

	H1	C1	C2	C3	н-C4	изо-C4	н-C5	изо-C5	C6	
Состав ВСГ	86,14	6,19	4,04	2,38	0,48	0,50	0,07	0,19	0,00	(100,0%)

<< Назад Далее >>

Рисунок 11. Диалоговое окно программы ввода технологических параметров процесса риформинга установки ЛК-6Ус

Технологические параметры процесса риформинга

Дата отбора
03.03.2015

Дата регенерации катализатора
12.05.2014

Объем переработанного сырья, т.
317327

Расход ВСГ, м.куб/час
79584,0

Влажность ВСГ, ppm
20,0

Серы в гидрогенизате, ppm
0,20

Расход сырья, м.куб/час
68,0

Гидрогенизат

Печь

Катализат

	H ₂	C1	C2	C3	н-C4	изо-C4	н-C5	изо-C5	C6	
Состав ВСГ	87,16	4,68	3,02	2,78	0,75	0,85	0,00	0,00	0,00	(99,2%)

<< Назад Далее >>

Рисунок 12. Диалоговое окно программы ввода технологических параметров процесса риформинга установки Л-35-11/450К

Помимо технологических характеристик, для расчётов требуется предварительно сформировать файлы, содержащие информацию о составе сырья и основного продукта риформинга – риформата. Данная необходимая информация содержится в результатах хроматографического анализа, полученных из аналитических лабораторий предприятий (Таблица 16, Рисунок 13, 14).

Хроматографический метод позволяет наиболее точно и подробно определить состав анализируемого вещества, уловив при этом даже ничтожно малые содержания [116]. В зависимости от особенностей технологии проведения процесса риформинга, исходных файлов может быть два – исходное сырьё (нафта) и катализат – как в случае с установкой Л-35-11-450К, так и три – сырьё, катализат и боковой погон.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Время, мин	Лин. индекс	Лог. индекс	Площадь	Высота	Площадь, %	Высота, %	Концентрация	Детектор	Компонент	Группа
2	1,03585E-05	651,0246884	660,7504508	1,343832617	0,312326417	0,003637878	0,004280515	0,003637878	ПИД-1	2-метил-с-гексен-3	
3	1,06895E-05	657,1728188	666,408625	2,73357904	0,622818226	0,007400049	0,008535887	0,007400049	ПИД-1	4-метил-т/с-гексен-2	
4	1,0766E-05	658,593001	667,6800163	682,0005972	149,4544	1,846238092	2,048311598	1,846238092	ПИД-1	2-метилгексан	и
5	1,08663E-05	660,4566155	669,3290092	233,5934105	48,95748057	0,632358761	0,670975062	0,632358761	ПИД-1	2,3-диметилпентан	н
6	1,10418E-05	663,716443	672,1621482	18,6365537	3,751880098	0,050450858	0,051420497	0,050450858	ПИД-1	1,1-диметилциклопентан	н
7	1,1297E-05	668,4563758	676,1704098	844,1617768	173,9914125	2,28522326	2,384597764	2,28522326	ПИД-1	3-метилгексан	и
8	1,17097E-05	676,1205657	682,3914177	31,2080108	6,113428991	0,084482944	0,083786141	0,084482944	ПИД-1	1с,3-диметилциклопентан	н
9	1,18952E-05	679,5661553	685,0904293	32,62265721	6,455664214	0,088312521	0,088476565	0,088312521	ПИД-1	1т,3-диметилциклопентан	н
10	1,19716E-05	680,9863375	686,1861572	81,38663924	15,48429002	0,220321088	0,21221624	0,220321088	ПИД-1	3-этилпентан	и
11	1,20759E-05	682,92186	687,664198	41,17220186	7,419214431	0,111456922	0,101682272	0,111456922	ПИД-1	1т,2-диметилциклопентан	н
12	1,22007E-05	685,2408917	689,4123993	4,119784026	0,431431863	0,011152633	0,005912886	0,011152633	ПИД-1	2,2,4-триметилпентан	
13	1,26098E-05	692,8391659	694,9749292	1,817262722	0,321170689	0,004919497	0,004401728	0,004919497	ПИД-1	3-метил-с-гексен-3	
14	1,2867E-05	697,6150527	698,3487043	3,741528123	0,529493978	0,010128659	0,007256853	0,010128659	ПИД-1	т-гептен-3	о
15	1,29954E-05	700	700	750,5385461	134,90529	2,031776598	1,848912244	2,031776598	ПИД-1	п-гептан	п
16	1,31612E-05	701,7770095	702,4736821	7,737751187	0,888062475	0,020946801	0,012171128	0,020946801	ПИД-1	3-метил-с-гексен-2	
17	1,32428E-05	702,6516854	703,6761783	2,989131976	0,507804316	0,008091854	0,006959591	0,008091854	ПИД-1	3-метил-т-гексен-3	
18	1,33848E-05	704,1728608	705,7443666	2,214685977	0,408695771	0,005995358	0,005601282	0,005995358	ПИД-1	т-гептен-2	
19	1,37577E-05	708,1694036	711,0435662	4,659767376	0,692432083	0,012614417	0,009489963	0,012614417	ПИД-1	О-с7-4	
20	1,40897E-05	711,7268799	715,6053156	3,68820619	0,376292747	0,009984312	0,00515719	0,009984312	ПИД-1	2,3-диметилпентен-2	
21	1,45208E-05	716,3457217	721,324715	11,59146558	2,096726641	0,031379159	0,028736186	0,031379159	ПИД-1	1с,2-диметилциклопентан	
22	1,45872E-05	717,0579084	722,1871597	34,70893051	5,319787108	0,093960254	0,072909072	0,093960254	ПИД-1	метилциклогексан	н
23	1,48321E-05	719,681936	725,321913	85,56501656	11,77877879	0,231632338	0,161431241	0,231632338	ПИД-1	2,2-диметилгексан	и
24	1,58997E-05	731,1218669	738,2586686	218,335747	33,35029915	0,591054868	0,457074563	0,591054868	ПИД-1	2,4-диметилгексан	и
25	1,63872E-05	736,3457217	743,8080499	18,80213903	2,802762471	0,050899113	0,038412592	0,050899113	ПИД-1	1с,2т,4с-триметилциклопентан	н
26	1,65163E-05	737,7286085	745,2427603	77,58145683	11,50984941	0,210020111	0,157745493	0,210020111	ПИД-1	3,3-диметилгексан	
27	1,70515E-05	743,4641314	751,0483533	10,63602949	1,538641765	0,028792706	0,021087487	0,028792706	ПИД-1	1с,2т,3с-триметилциклопентан	н
28	1,73148E-05	746,2852204	753,8220549	6,767359273	1,11878022	0,018319861	0,015333175	0,018319861	ПИД-1	2,3,4-триметилпентан	
29	1,76716E-05	750,1089023	757,5	4855,100928	656,0834934	13,14320297	8,991795682	13,14320297	ПИД-1	толуол	а
30	1,78516E-05	752,0380294	759,3838347	1,985467372	0,342343487	0,005374842	0,004691907	0,005374842	ПИД-1	2,3,3-триметилпентан	
31	1,83601E-05	757,4866033	764,5819869	158,7476347	22,98910073	0,429744389	0,315071632	0,429744389	ПИД-1	2,3-диметилгексан	и
32	1,84708E-05	758,6724287	765,69018	26,85285511	3,790410975	0,072693139	0,051948573	0,072693139	ПИД-1	2-метил-3-этилпентан	
33	1,85905E-05	759,9550562	766,8798288	1,982582884	0,272574883	0,005367033	0,00373571	0,005367033	ПИД-1	О-с7-14	
34	1,8957E-05	763,8824546	770,465787	547,4542369	80,37190064	1,482008769	1,101517896	1,482008769	ПИД-1	2-метилгептан	и
35	1,90957E-05	765,3690579	771,8014188	269,2395012	39,49124559	0,728855994	0,541237838	0,728855994	ПИД-1	4-метилгептан	и
36	1,91841E-05	766,3163354	772,6464263	47,23400014	7,047094082	0,127866765	0,096582265	0,127866765	ПИД-1	3-метил-3-этилпентан	
37	1,92351E-05	766,8625756	773,1315706	42,01977786	6,423894131	0,113751388	0,088041147	0,113751388	ПИД-1	3,4-диметилгексан	
38	1,96752E-05	771,5782195	777,2567392	671,6161786	98,56191589	1,818126519	1,350816807	1,818126519	ПИД-1	3-метилгептан	и

Рисунок 13. Хроматографические данные состава катализата установки
Л-35-11-450К

Components Listed in Chromatographic Order						
Minutes	Index	Group	Component	Mass %	Volume %	Mol %
7.445	200.000	P2	ethane	0.1616	0.3693	0.5287
7.751	300.000	P3	propane	1.7104	2.6307	3.8149
8.230	362.840	I4	i-butane	1.7329	2.4156	2.9323
8.504	388.670	O4	isobutene	0.0076	0.0099	0.0132
8.643	400.000	P4	n-butane	2.2580	3.0302	3.8210
10.157	473.750	I5	isopentane	1.9693	2.4686	2.6845
10.810	495.080	O5	2-methyl-1-butene	0.0038	0.0045	0.0053
10.979	500.000	P5	n-pentane	0.5333	0.6615	0.7270
11.773	520.840	O5	cis-2-pentene	0.0035	0.0041	0.0048
12.535	537.830	I6	2,2-dimethylbutane	0.0099	0.0118	0.0112
14.145	567.150	I6	2,3-dimethylbutane	0.0045	0.0053	0.0051
14.372	570.730	I6	2-methylpentane	0.0225	0.0267	0.0256
15.279	584.070	I6	3-methylpentane	0.0363	0.0424	0.0414
16.509	600.000	P6	n-hexane	0.1386	0.1631	0.1582
18.578	624.410	I7	2,2-dimethylpentane	0.4250	0.4899	0.4172
18.812	626.900	N6	methylcyclopentane	0.3480	0.3611	0.4067
19.154	630.440	I7	2,4-dimethylpentane	0.4912	0.5671	0.4821
19.703	635.930	I7	2,2,3-trimethylbutane	0.0744	0.0837	0.0730
21.191	649.680	A6	benzene	1.6425	1.4520	2.0681
21.840	655.220	I7	3,3-dimethylpentane	0.5346	0.5987	0.5248
22.288	658.920	N6	cyclohexane	0.1060	0.1057	0.1238
22.461	660.310	O7	3,3-dimethyl-1,4-pentadiene	0.0041	0.0045	0.0041
23.198	666.100	O7	4-methyl-2-hexene	0.0104	0.0115	0.0104

Рисунок 14. Данные хроматографического анализа установки ЛК 6Ус

Хроматограммы отбираются за определённые даты с периодичностью в одну неделю, и обрабатываются вручную при помощи программы Excel (из всей информации необходимы лишь названия компонентов и их массовая концентрация). В случае с установкой Комсомольского НПЗ эти 2 файла – нефть и катализат со списками компонентов и их содержанием – используются как готовые данные для расчётов. Файлы с информацией о составе бокового погона и катализата установки Ачинского НПЗ конвертируются из Excel в специальный формат и объединяются в один в определённых соотношениях. Конвертация и объединение производится при помощи специальных программ. На Рисунке 15 представлено диалоговое окно программы объединения файлов с составом катализата и бокового погона для установки ЛК-6Ус. Конечный объединённый файл является конечным и готовым для расчётов.

64	и-с9	0.472
65	о-ксилол	0.864
66	нафт. до с9	0.049
67	н-нонан	0.124
68	с9+	4.908
69	в т.ч. Ар	4.532

Рисунок 15. Окно программы объединения состава катализата и бокового погона

Для объединения необходимы дополнительные расчёты процентного соотношения катализата и бокового погона. Процентные доли для каждого из составляющих определяются по формуле 1:

$$\omega_{kat/bok} = \frac{V_{kat/bok}}{V_{пер.сырья}} \cdot 100 \quad (1)$$

V_{kat}, V_{bok} – объём полученного катализата и бокового погона, т (данные содержатся в таблице технологических условий, полученной с предприятия);

$V_{пер.сырья}$ – общий объём переработанного сырья за сутки, т.

Общий объём вычисляется по формуле 2:

$$V_{пер.сырья} = \frac{G \cdot \rho \cdot 24}{1000} \quad (2)$$

G – расход сырья, м³/ч; ρ – плотность сырья, кг/м³ (определяется в лабораторных условиях, содержится в исходных хроматографических файлах);

24 – количество часов в сутки; 1000 – для перевода из килограммов в тонны.

Произведя все необходимые расчёты, формируются соответствующие файлы с данными, по которым производится расчёт модели действующей установки. Данный этап очень важен, так как ошибки при формировании файлов неизбежно приводят к ошибкам в расчётах показателей работы катализатора и установки.

Выводы по главе 2

1. Испытания опытно-промышленного пробега установки каталитического риформинга представляют собой большой массив данных и являются обязательным условием для установления термодинамических и кинетических закономерностей процесса, а также для разработки и применения математической модели.
2. Для решения поставленной научной задачи необходимы данные хроматографического анализа исходного сырья и продукта, а также таблица с технологическими параметрами эксплуатации установки и составом ВСГ.
3. Следующим этапом является термодинамический анализ реакций каталитического риформинга на поверхности платинового катализатора для составления формализованного механизма и разработки математической модели.

ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ

3.1. Механизм протекания реакций каталитического риформинга на Pt-катализаторе

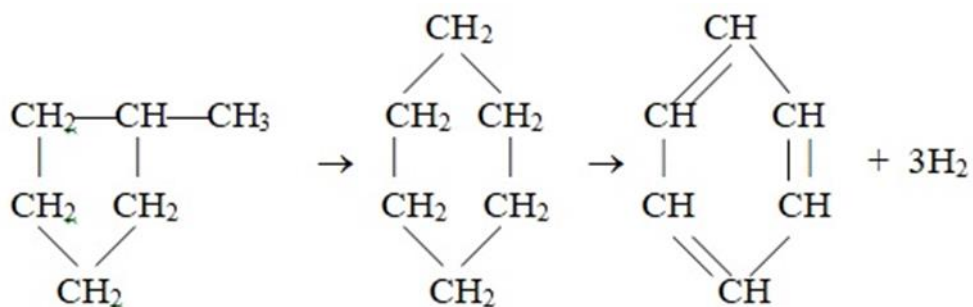
Основой построения физико-химической модели процесса риформинга является анализ механизма протекания реакций. Определяющими реакциями в процессе являются дегидрирование нафтендов, дегидроциклизация парафинов, изомеризация парафинов [117-120].

Реакция дегидрирования шестичленных нафтендов (циклогексан, метилциклогексан, диметилциклогексан) приводит к образованию ароматических соединений (бензол, толуол, ксилол). Данная реакция обратима и протекает на металлической компоненте катализатора.



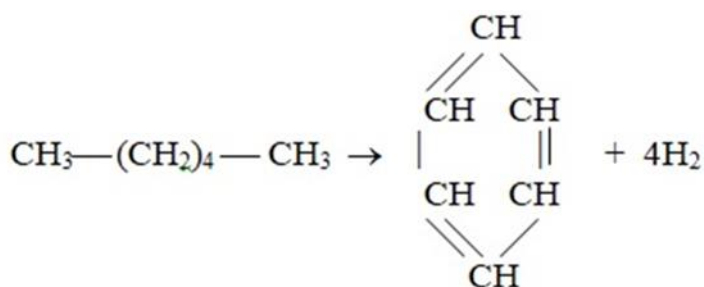
Механизм дегидрирования заключается в последовательном отщеплении двух атомов водорода с образованием циклогексена. Предположительно, что данная стадия является лимитирующей [88]. Далее происходит последовательное отщепление остальных четырёх атомов водорода.

Изомеризация пятичленных нафтендов с последующим дегидрированием. Непосредственное дегидрирование пятичленных нафтендов термодинамически невозможно, поэтому дегидрирование пятичленных нафтендов углеводородов в ароматические происходит через образование шестичленных циклов:



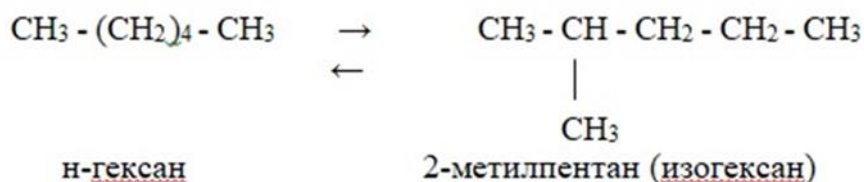
Пятичленные кольца либо сразу расширяются до шестичленных, либо сначала раскрываются, и повторно циклизируются до шестичленных. Данный тип реакции включает стадии, протекающие как на металлических, так и на кислотных центрах катализатора.

Дегидроциклизация парафиновых углеводородов приводит к образованию как ароматических соединений, так и циклопентанов. Реакция происходит на металлических участках.



Изомеризация парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов.

Изомеризация парафинов протекает по механизму, предусматривающем участие в реакции на обоих участках катализатора. Сначала нормальный парафин дегидрируется до промежуточного продукта олефина на металлических центрах, затем на кислотных центрах происходит перегруппировка олефина в изо-олефин, и затем на металлическом участке изо-олефин гидрируется до изо-парафина.

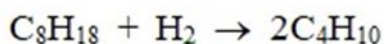
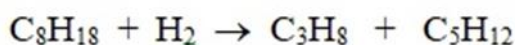


Реакции гидрокрекинга и гидрогенолиза приводят к превращению парафинов в более низкомолекулярные углеводороды.

Реакция гидрогенолиза протекает на металлических участках катализатора и приводит к преимущественному образованию метана в газообразных продуктах.



Реакция гидрокрекинга парафинов протекает по бифункциональному механизму: дегидрирование н-парафина в н-олефин на металлических центрах, адсорбция н-олефина на кислотных центрах и превращение в изо-олефин, и гидрирование изо-олефина в соответствующие парафины на металлических центрах.



В реакции гидрокрекинга в большей степени участвуют парафиновые углеводороды, и в меньшей степени – нафтеновые [121]. В результате гидрокрекинга снижается средняя молекулярная масса парафинов, что ведёт к повышению октанового числа. Снижение активности и селективности катализаторов риформинга вызвано побочными реакциями, которые приводят к образованию на поверхности углеродсодержащих отложений, обеднённых водородом, или коксом [122].

В – бензол; Т – толуол; СН – циклогексан; МН – метилгексан; МСН, N₆ – метилциклогексаны; DMP – диметилпентаны; DMCP – диметилциклопентаны; DMB – диметилбутан; ТМВ – триметилбутан; Ar – ароматические C₈₊; N₅ – метилциклопентаны; *n*-P – нормальные парафины; *iso*-P – изопарафины; UICP – неопредельные промежуточные продукты уплотнения; coke – кокс; G – газ.

Для определения возможности протекания какой-либо из стадий необходим термодинамический анализ реакций. Данный анализ основан на использовании константы равновесия химических реакций – величины, определяющей для данной химической реакции соотношение между термодинамическими активностями исходных веществ и продуктов в состоянии химического равновесия. Константа равновесия связана с изменением энергии Гиббса рассматриваемой реакции при заданных температуре и давлении [11, 120, 123].

Реакции, происходящие при одинаковых условиях, можно сравнивать по их константам скоростей. Движущей силой процесса химического превращения является убыль энергии Гиббса. Чем она меньше ($\Delta G < 0$), тем дальше система находится от равновесия и тем она более реакционноспособна. Парциальное давление всех компонентов P_i изменяется в одинаковой степени. Направление смещения равновесия будет определяться разностью стехиометрических коэффициентов $\Delta \nu$ (формула 3, 4).

$$\Delta \nu = \sum_i (\nu_i)_{\text{прод}} - \sum_j (\nu_j)_{\text{исх}} \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta \nu RT \ln(P \cdot K_x) - RT \ln K_p \quad (4)$$

$$\text{При } P_2 > P_1$$

Если $\Delta \nu > 0$, реакция идет с увеличением числа молей, то при увеличении общего давления $\Delta G < 0$ равновесие смещается вправо в сторону процесса, идущего с уменьшением числа молей. При этом изменяется значение константы скорости химической реакции (Таблица 15, 16, формула 5).

Таблица 15. Термодинамические и кинетические параметры реакций процесса риформинга (при температуре 753 К, Р=1,6 МПа)

Реакция	ΔG , кДж/моль	Константа равновесия (K_p)
гидрокрекинг <i>н</i> -П	– 50,96	$2,92 \times 10^{-4}$
<i>н</i> -П $\rightarrow$ <i>изо</i> -П	– 1,42	$7,97 \times 10^{-1}$
<i>изо</i> -П $\rightarrow$ <i>н</i> -П	– 3,72	$5,52 \times 10^{-1}$
<i>н</i> -П $\rightarrow$ метилциклогексаны	– 5,36	$4,25 \times 10^{-1}$
гидрокрекинг <i>изо</i> -П	– 60,83	$6,03 \times 10^{-5}$
<i>изо</i> -П $\rightarrow$ метилциклогексаны	– 4,98	$4,51 \times 10^{-1}$
метилциклопентаны $\rightarrow$ <i>изо</i> -П	– 3,51	$5,71 \times 10^{-1}$
метилциклогексаны $\rightarrow$ метилциклопентаны	– 2,13	$7,12 \times 10^{-1}$
дегидрирование метилциклогексанов	– 97,53	$1,71 \times 10^{-7}$
гидрирование Ар	66,90	$4,37 \times 10^4$
<i>н</i> -П $\rightarrow$ метилциклопентаны	– 4,85	$4,61 \times 10^{-1}$
<i>изо</i> -П $\rightarrow$ метилциклопентаны	– 7,32	$3,11 \times 10^{-1}$
изомеризация метилциклопентанов	– 17,69	$5,93 \times 10^{-2}$
метилциклопентаны $\rightarrow$ <i>н</i> -П	– 10,84	$1,77 \times 10^{-1}$
Ар $\rightarrow$ НППУ	– 6,67	$3,45 \times 10^{-1}$
метилциклопентаны $\rightarrow$ НППУ	– 19,38	$4,52 \times 10^{-1}$
НППУ $\rightarrow$ Кокс	– 1,47	$7,91 \times 10^{-1}$
НППУ $\rightarrow$ Ар	– 12,4	$1,38 \times 10^{-1}$
НППУ $\rightarrow$ метилциклопентаны	– 54,30	$1,71 \times 10^{-4}$

$$\begin{array}{ll} \Delta H < 0 & T \uparrow K_p \downarrow \\ \Delta H > 0 & T \uparrow K_p \uparrow \end{array}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5)$$

Согласно принципу Ле-Шателье-Брауна (следствие 2го начала термодинамики), система всегда стремится к равновесию, если на неё оказывается внешнее воздействие и возникает потенциал движения (формула 6).

$$nC_nH_{2n+2} \leftrightarrow C_nH_{2n-2} + 4H_2$$

$$w_j = k_0(1 - \theta) \exp\left(-\frac{E_a + \beta \Delta G}{RT}\right) \quad (6)$$

где w_j – скорость химической реакции, моль/см³·с; k_0 – мера вероятности протекания реакции; θ – площадь поверхности катализатора, занятая коксом; E_a – энергия активации реакции, кДж/моль; β – коэффициент катализатора; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 МПа·л/моль·К; ΔG – энергия Гиббса, кДж/моль; T – температура, К.

Таблица 16. Термодинамические и кинетические параметры реакций процесса риформинга (при температуре 753 К)

Реакция	E _a , кДж/моль	Относительные константы скорости, отн.ед.	
		Зарубежный Pt-Re катализатор	ПР-81 ¹
гидрокрекинг <i>n</i> -П	33,00	3,10	5,80
<i>n</i> -П → <i>изо</i> -П	41,00	1,30	0,90
<i>изо</i> -П → <i>n</i> -П	45,00	1,20	1,00
<i>n</i> -П → метилциклогексаны	48,00	3,00	2,00
гидрокрекинг <i>изо</i> -П	32,00	8,40	3,60
<i>изо</i> -П → метилциклогексаны	46,00	6,30	2,40
метилциклопентаны → <i>изо</i> -П	36,00	3,30	1,00
метилциклогексаны → метилциклопентаны	31,00	0,20	0,20
метилциклогексаны → Ар	21,00	0,50	0,50
<i>n</i> -П → метилциклопентаны	25,00	0,10	0,10
<i>изо</i> -П → метилциклопентаны	25,00	4,90	4,90
метилциклопентаны → метилциклогексаны	26,00	4,70	4,70
метилциклопентаны → <i>n</i> -П	32,00	1,70	1,70
гидрокрекинг <i>n</i> -П	33,00	0,85	0,85

¹ Разработка А.С. Белого, ИППУ СО РАН г. Омск

Энергия Гиббса – величина, показывающая изменение энергии в ходе химической реакции [11, 123]. Характер изменения данной величины позволяет судить о возможности или невозможности протекания процесса в системе:

$\Delta G < 0$ – условие принципиальной возможности процесса;

$\Delta G = 0$ – система находится в состоянии химического равновесия;

$\Delta G > 0$ – невозможность самопроизвольного осуществления процесса при заданных условиях.

3.3. Нестационарная математическая модель для реактора с неподвижным слоем катализатора

При создании математической модели процесса каталитического риформинга бензинов принимаются следующие допущения [119, 124]:

- основа – модель реактора идеального вытеснения;
- тепловой режим реактора – адиабатический;
- объединение углеводородов в группы (например, ароматические соединения C_{10}), поскольку нет возможности рассмотрения индивидуальных углеводородов всей фракции;
- формализованный механизм превращения углеводородов.

Процесс превращения углеводородов бензиновой фракции на поверхности Pt-катализатора с учётом нестационарности описывается системой дифференциальных уравнений материального и теплового баланса в частных производных (формула 7):

$$\left\{ \begin{array}{l} G_c \frac{\partial C_i}{\partial Z} + G_c \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^m a \cdot r_j \\ G_c \frac{\partial T}{\partial V} + G_c \frac{\partial T}{\partial Z} = \frac{1}{\rho \cdot C_p^{cm}} \sum_{j=1}^m k_j \cdot C_j \cdot \left(\frac{RT}{P} \right) \cdot \Delta H_j \end{array} \right. \quad (7)$$

при $Z = 0 \quad T = 0 \quad C_i = 0$;

при $V_n = 0 \quad T = T_0 \quad C_i = C_{i,0}$.

где G_c – расход газосырьевой смеси, $\text{м}^3/\text{с}$; C_i – концентрация i -го компонента, $\text{моль}/\text{м}^3$; Z – объём переработанного сырья, м^3 ; V – объём реактора риформинга, м^3 ; a – относительная активность катализатора; r_j – скорость протекания j -ой реакции, $\text{моль}/\text{м}^3 \cdot \text{с}$; T – температура в реакторе, К ; ρ – плотность, $\text{моль}/\text{м}^3$; $C_p^{\text{см}}$ – удельная теплоемкость газовой смеси, $\text{кДж}/\text{моль} \cdot \text{К}$; k_j – константа скорости j -й реакции, $\text{л}/\text{моль} \cdot \text{с}$; G_c – расход газосырьевой смеси, $\text{м}^3/\text{ч}$; ΔH_j – тепловой эффект j -й реакции, $\text{кДж}/\text{моль}$; R – универсальная газовая постоянная, $8,314 \text{ МПа} \cdot \text{л}/\text{моль} \cdot \text{К}$; P – давление, МПа .

Модель позволяет учесть изменение активности катализатора в течение срока его эксплуатации [119, 124-125]. Оценивая эффективность использования того или иного платинового контакта, пользуются понятием «активность» катализатора, которая численно равна разности скоростей химических реакций с участием катализатора и без:

$$A = W_k - W_0(1 - \varphi) \quad (8)$$

где W_k , W_0 – скорость химической реакции с катализатором и без катализатора соответственно, $\text{моль}/\text{см}^3 \cdot \text{с}$, φ – доля свободного объёма, занятого катализатором и недоступного для реагирующей смеси.

Различают текущую и оптимальную активности. Первая определяется режимами эксплуатации катализатора, вторая соответствует максимальной селективности и определяется условиями равновесия реакций коксообразование – гидрирование промежуточных продуктов уплотнения. Выбор оптимального режима эксплуатации способствует поддержанию оптимальной активности и зависит от многих факторов: технологические условия, состав сырья, тип катализатора [11, 124].

При наличии большого количества параметров, влияющих на эффективность работы Pt-катализатора, необходим обобщённый критерий, характеризующий потенциал катализатора и степень его реализации. В

качестве такого критерия используется оптимальная активность катализатора, которая соответствует условию равновесия целевых и побочных реакций.

Единый критерий эффективности [11], определяющий скорость коксообразования и селективность при заданном технологическом режиме, рассчитывается по формуле 9:

$$\Delta = \frac{\sum_{i=1}^n [A_{\text{тек}}^i - A_{\text{опт}}^i]}{\Delta_{\text{max}}} \quad (9)$$

где Δ – критерий эффективности; $A_{\text{тек}}^i$ – текущая активности катализатора; $A_{\text{опт}}^i$ – оптимальная активность катализатора; Δ_{max} – максимальное отклонение между текущей и оптимальной активностью катализатора.

Суммарное отклонение текущей активности от оптимальной также называется потенциалом катализатора.

Адекватность предложенной модели была проведена путем оценки погрешности между результатами (Таблица 17).

Таблица 17. Оценка адекватности математической модели процесса риформинга экспериментальным данным

Групповой состав	Катализат, % мас.		Δ , %
	Расч.	Эксп.	
н-Парафины	10,08	10,26	1,75
и-Парафины	21,87	21,85	0,09
Метилциклопентаны	1,92	1,94	1,04
Метилциклогексаны	1,89	1,83	3,17
Ароматические	64,25	64,21	0,06

Из представленных данных можно проследить, что расхождение между расчетными и экспериментальными значениями незначительно и составляет менее 5 %, что может быть сопоставимо с погрешностью лабораторного анализа. В связи с чем можно заключить, что предложенная математическая модель адекватна реальному промышленному процессу риформинга и с удовлетворительной точностью может быть использована для проведения расчётов по поиску оптимальных технологических условий ведения процесса.

Выводы по главе 3

1. Предложенная формализованная схема химических превращений углеводов в процессе каталитического риформинга на поверхности платинового катализатора на основании рассмотренного механизма реакций содержит как индивидуальные компоненты, так и их группы, объединенные на основании их близости по реакционным способностям и термодинамическим свойствам.
2. Проведён термодинамический и кинетический анализ реакций из составленной формализованной схемы, на основании которого сделана оценка возможности самопроизвольного протекания каждой реакции.
3. Предложенная математическая модель процесса каталитического риформинга адекватно описывает реальный промышленный процесс, что подтверждается расчетом абсолютной погрешности расчетных и экспериментальных значений, которая составляет менее 5%, что соизмеримо с погрешностью методов анализа. Данный факт позволяет использовать разработанную модель для проведения расчетных исследований выбора оптимальных технологических режимов в допустимых интервалах в условиях реального технологического производства.

ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СНИЖЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ В РЕАКТОРАХ РИФОРМИНГА СО СТАЦИОНАРНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Технологические условия оказывают сильное влияние на эффективность работы катализатора, но выбор рабочего давления имеет особое значение, так как именно этот параметр определяющим образом влияет на технологию и результат всего промышленного процесса в целом. С использованием представленной математической модели процесса каталитического риформинга было исследовано влияние снижения давления на выход и качество получаемого продукта с учётом изменения состава перерабатываемого сырья и процесса коксообразования.

4.1. Оценка эффективности работы Pt-катализаторов в условиях пониженного давления с учётом изменения углеводородного состава перерабатываемого сырья

Состав углеводородного сырья риформинга оказывает существенное влияние на процесс и относится к нерегулируемым параметрам. С помощью предложенной математической модели было проведено исследование влияния состава сырья на выход и качество продукта в условиях пониженного давления. Исследование проводилось с использованием данных опытно-промышленного пробега установки Л-35-11/450К. Исследуемые катализаторы – PR-9 и ПР-81. Катализатор PR-9 (фирма “Criterion”) находится в эксплуатации на предприятии с 2009 года, хорошо зарекомендовал себя в работе и обеспечил высокий выход продукта заданного качества [126]. С использованием математической модели были рассчитаны показатели работы катализатора ПР-81 (ИППУ СО РАН), а также спрогнозированы результаты влияния давления на работу платинового контакта с учётом влияния состава сырья и дезактивации коксом. Полные расчёты приведены в Приложении Б, Таблицы Б.1, Б.2.

Как известно, катализатор не смещает положения равновесия, его роль заключается в увеличении скорости реакций. Это позволяет по величине констант скоростей целевых и побочных реакций проводить сравнительную оценку активности, селективности и стабильности различных катализаторов (формула 10):

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}} \quad (10)$$

где k_1, k_2 – константы скорости реакции на катализаторе 1 и 2;

E_1, E_2 – энергии активации на катализаторе 1 и 2.

Метод математического моделирования позволяет на основании разработанной модели риформинга определить константы скоростей химических реакции превращения на различных катализаторах решением обратной кинетической задачи на основании экспериментальных данных (концентрации индивидуальных углеводородов в исходном сырье и катализате). В данном случае обратная кинетическая задача решалась методом подбора констант скоростей реакций для нахождения минимальной разницы между рассчитанным на модели значением концентрации и экспериментальными данными.

Исследования проводились в два этапа:

- определение констант скоростей химических реакций для нового катализатора;
- моделирование замены катализатора на установке риформинга со стационарным слоем катализатора на математической модели в условиях работы на пониженном давлении с учётом изменения состава сырья.

В Таблице 18 представлены относительные значения констант химических реакций (за 1 приняты значения для зарубежного катализатора).

Таблица 18. Относительные константы скоростей химических реакций для катализатора ПР-81, отн.ед.

Химическая реакция	Значение константы
гидрокрекинг н-П	0,5
изомеризация н-П в изо-П	1,5
дегидроциклизация н-П в Н-6	1,3
гидрокрекинг изо-П	0,8
дегидроциклизация изо-П в Н-6	1,1
гидрирование Н-5 в изо-П	1,0
изомеризация Н-5 в Н-6	2,0
дегидрирование Н-6 в Ар	1,0

Из Таблицы 18 видно, что контакт ПР-81 обеспечивает наибольшую скорость дегидроциклизации нормальных и изопарафинов в шестичленные нафтенy. С меньшей скоростью протекают реакции гидрокрекинга парафинов. Принимая это во внимание, можно сделать вывод, что катализатора ПР-81 обладает более высокими дегидроциклизирующими свойствами, что способствует увеличению выхода продукта заданного качества при одинаковых технологических условиях, так как ионная платина увеличивает скорость изомеризации циклопентанов и дегидроциклизации алканов.

С использованием компьютерной моделирующей системы были рассчитаны показатели двух катализаторов – РР-9 и ПР-81.

Компонентный состав углеводородного сырья сложен и может варьироваться в течение всего периода эксплуатации катализатора в широких пределах (Таблица 19). Вместе с тем, ценность его тем выше, чем больше в нём содержания нафтяных углеводородов [1-3].

Таблица 19. Углеводородный состав перерабатываемого сырья (расчёт на модели)

Дата/ Компонент	Сырьё №1	Сырьё №2	Сырьё №3	Сырьё №4	Сырьё №5	Сырьё №6	Сырьё №7
nC6	2,92	2,46	2,62	2,8	3	2,78	2,75
nC7	4,16	4,41	4,64	4,78	4,84	5,01	5,3
nC8	5,57	5,32	5,15	5,14	4,89	4,97	4,99
nC9	3,54	3,31	3,12	3,08	2,94	3	3,05
nC10	2,39	2,36	2,3	2,19	2,2	2,13	2,19
Σ	18,6	17,9	17,8	18,0	17,9	17,9	18,3
iC6	1,49	1,19	1,22	1,38	1,59	1,41	1,4
iC7	3,11	2,89	2,87	2,86	3,01	3,82	4,34
iC8	7,98	8,18	8,14	8,15	7,85	7,91	7,73
iC9	6,47	5,93	5,9	5,88	5,7	5,74	5,44
iC10	8,38	8,27	8,03	7,68	7,69	7,46	7,67
Σ	27,4	26,5	26,2	26,0	25,8	26,3	26,6
ZP	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03
MZP	3,02	2,79	3,06	3,15	3,28	3,14	2,88
DMZP	3,84	3,81	3,9	3,96	4,18	4,7	4,81
ZG	1,88	2,11	2,21	2,1	1,77	2,23	2,21
MZG	6,53	7,21	7,6	7,76	7,78	7,81	7,47
C8H	11,44	11,83	11,27	11,01	10,98	11,01	10,89
C9H	7,2	6,85	6,57	6,52	6,41	6,48	5,85
C10H	1,2	1,18	1,15	1,1	1,1	1,07	1,1
Σ	35,1	35,8	35,8	35,6	35,5	36,5	35,2
BENZ	0,46	0,41	0,51	0,55	0,63	0,54	0,48
TOLY	3,01	3,3	3,82	3,97	4,22	3,94	3,71
KSIL	6,59	6,38	6,65	6,73	6,81	6,58	6,06
AP9	5,49	5,38	5,49	5,08	5,33	5,15	5,19
AP10	1,83	1,79	1,83	1,69	1,78	1,72	1,73
Σ	17,4	17,3	18,3	18,0	18,8	17,9	17,2

Характер сырья определяется через соотношения Пар/(Нафт+Аром) и н-Пар/и-Пар (формула 11, 12):

$$\text{Пар}/(\text{Нафт} + \text{Аром}) = \frac{\sum(n - \text{парафины} + i - \text{парафины})}{\sum(\text{нафтены} + \text{ароматика})} \quad (11)$$

$$\frac{n - \text{Пар}}{i - \text{Пар}} = \frac{\sum n - \text{парафины}}{\sum i - \text{парафины}} \quad (12)$$

При одинаковом соотношении сумм групп углеводородов, показатели будут равны 1. Отклонение в большую либо меньшую сторону свидетельствует о преобладании какой-либо из двух групп. Соответственно, чем меньше показатель Пар/(Нафт+Аром), тем больше преобладает в данном виде сырья нафтеновых углеводородных соединений, и тем большую ценность для риформинга оно представляет. Указанные зависимости объясняются тем, что при каталитическом риформинге нафтеновые углеводороды превращаются в ароматические углеводороды с большей селективностью, чем парафиновые. Второй показатель н-Пар/и-Пар определяет соотношение в сырье парафинов нормального и изомерного строения. На Рисунке 17 изображены вышеописанные соотношения для всех видов сырья, приведенных в Таблице 20.

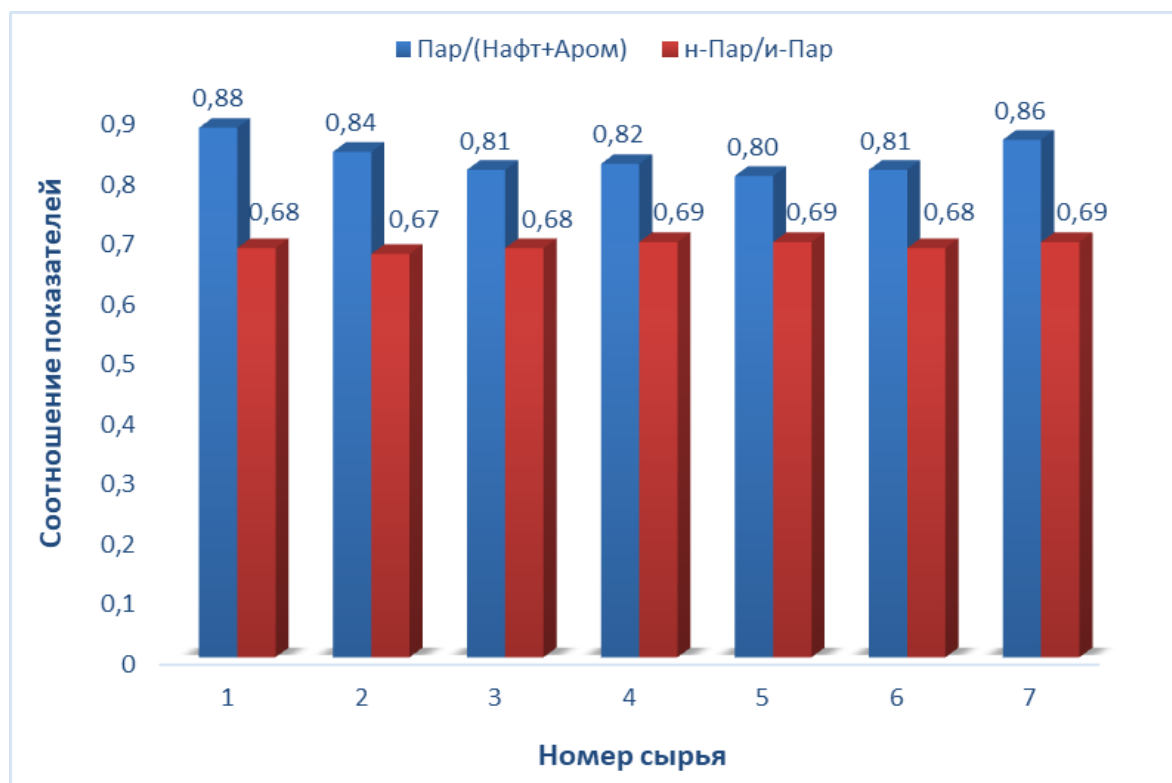


Рисунок 17. Массовое соотношение компонентов в сырье установки риформинга

Оценка эффективности проводилась с использованием сырья, наиболее различного по составу (Таблица 20-22).

Таблица 20. Технологические условия и тип сырья

Параметр	Сырьё №1	Сырьё №3	Сырьё №7
Активность	0,82		
Перераб. сырьё т.	341629		
Водород, %	86,7		
Температура, °C	482		
Расход сырья, м ³ /ч	68		
Пар/(Нафт+Аром)	0,88	0,81	0,86
н-Пар/и-Пар сырьё	0,68	0,68	0,69

Таблица 21. Исследование влияние состава сырья при разном давлении при работе на катализаторе PR-9

Параметр	Сырьё №1			Сырьё №3			Сырьё №7		
Давление, МПа	1,6	1,4	1,2	1,6	1,4	1,2	1,6	1,4	1,2
Выход водорода, %	1,79	1,83	1,91	1,78	1,85	1,93	1,74	1,81	1,89
Ароматика, % мас.	62,45	62,98	63,48	63,28	63,82	64,32	61,63	62,16	62,59
ОЧИ	91,8	92,1	92,4	94,0	94,3	94,5	93,5	93,8	94,0
Выход риформата	86,31	86,78	87,26	86,7	87,15	87,61	86,52	86,98	87,5

Анализируя полученные на модели результаты (Таблица 21), видно, что состав сырья имеет значительное влияние на процесс, в частности, на выход и качество.

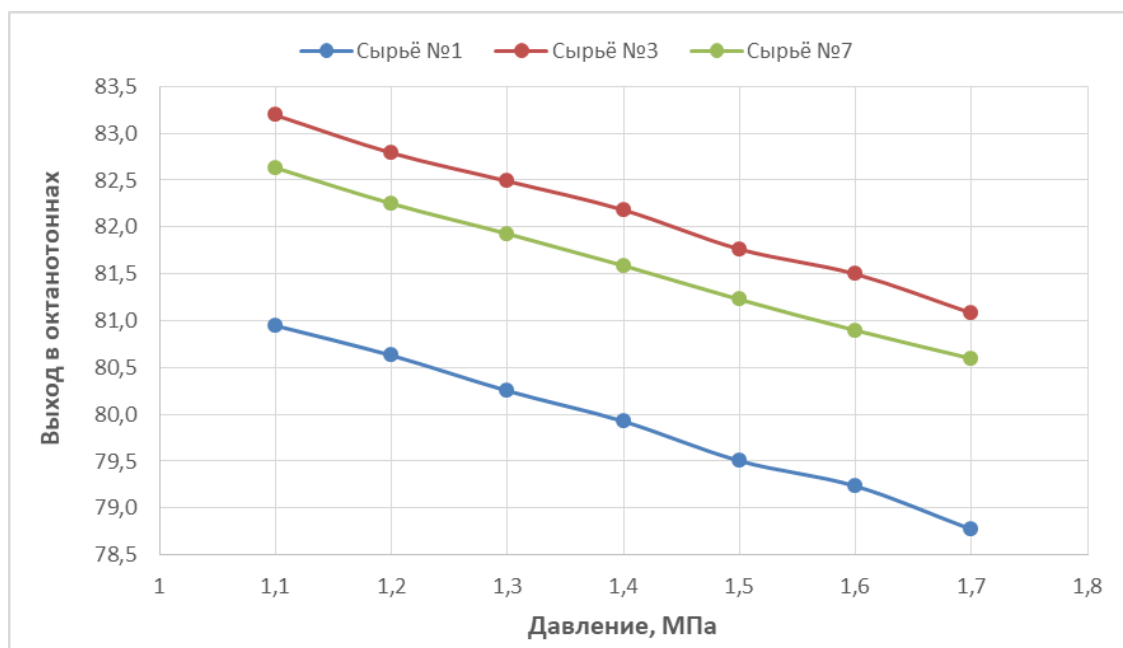


Рисунок 18. Зависимость выхода катализата от состава сырья при разном давлении для катализатора PR-9

Установлено, что снижение давления в диапазоне 1,6–1,1 МПа при температуре 478–482°C приводит к увеличению выхода катализата на 1–2 % мас., выхода ароматических углеводородов на 1–2 % мас., а также повышению октановых чисел на 0,5–1,0 пунктов.

Таблица 22. Исследование влияние состава сырья при разном давлении при работе на катализаторе ПР-81

Параметр	Сырьё №1			Сырьё №3			Сырьё №7		
Давление, МПа	1,6	1,4	1,2	1,6	1,4	1,2	1,6	1,4	1,2
Выход водорода, %	1,91	1,94	2,02	1,84	2,00	2,09	1,73	2,07	2,15
Ароматика, % мас.	60,66	62,77	63,13	61,32	63,00	63,73	61,81	63,08	64,17
ОЧИ	92,3	92,7	92,9	94,1	94,3	94,5	93,2	93,6	93,8
Выход риформата, % мас.	89,18	89,84	89,92	89,5	90,35	90,19	89,89	90,95	90,53

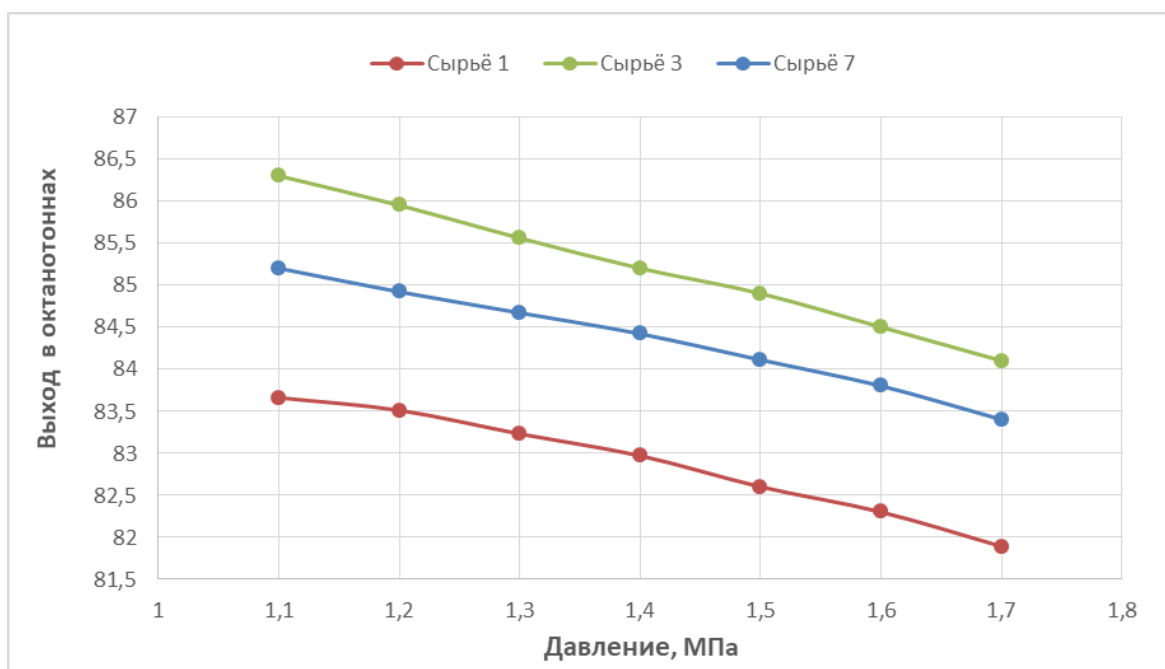


Рисунок 19. Зависимость выхода катализата от состава сырья при различном давлении для катализатора ПР-81

Снижение давления способствует увеличению интенсивности протекания реакции ароматизации, и уменьшению скорости реакции гидрокрекинга, но не оказывает влияния на реакцию изомеризации. Доказано, что состав углеводородного сырья оказывает значительное влияние на процесс.

Преобладание нафтеновых углеводородов в сырье способствует повышению октанового числа катализата на 1,5–2,0 пункта. В совокупности со стратегией снижения давления достигается увеличение выхода продукта с одновременным повышением октанового числа.

Поэтому, анализируя динамику октанового числа (Таблица 21, 22) с понижением давления, можно проследить, что наиболее высокие значения достигаются при работе с Сырьём №3, содержащим больше нафтеновых углеводородов по сравнению с остальными – 0,81, и при работе на более низком давлении – 1,2 МПа. Более низкие октановые числа получаются при более парафинистом сырье с соотношением – 0,88. Сырьё №7 с соотношением Пар/(Нафт+Аром) = 0,86 занимает промежуточную позицию между ними двумя. Аналогичная динамика наблюдается и при выходе водорода и ароматики (Таблица 21, 22).

Таким образом, состав сырья оказывает значительное влияние на выход и октановое число продукта каталитического риформинга. Снижая давления и варьируя состав, можно добиться увеличения выхода с одновременным повышением октанового числа.

4.2. Изменение динамики коксообразования в зависимости от рабочего давления и состава сырья

Одновременно с увеличением степени ароматизации риформатов и селективности процесса снижение давления приводит к более быстрой дезактивации катализатора за счет усиления реакций коксообразования. На математической модели были проведены исследования динамики коксонакопления для разных катализаторов при одинаковых условиях и составе сырья (Таблица 24).

Таблица 23. Технологические условия эксплуатации катализаторов PR-9 и ПР-81

Перераб. сырьё тыс. т	341,629
Водород, %	86,7
Температура, °С	482
Расход сырья, м ³ /ч	68
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	1193
Перепад температур	66

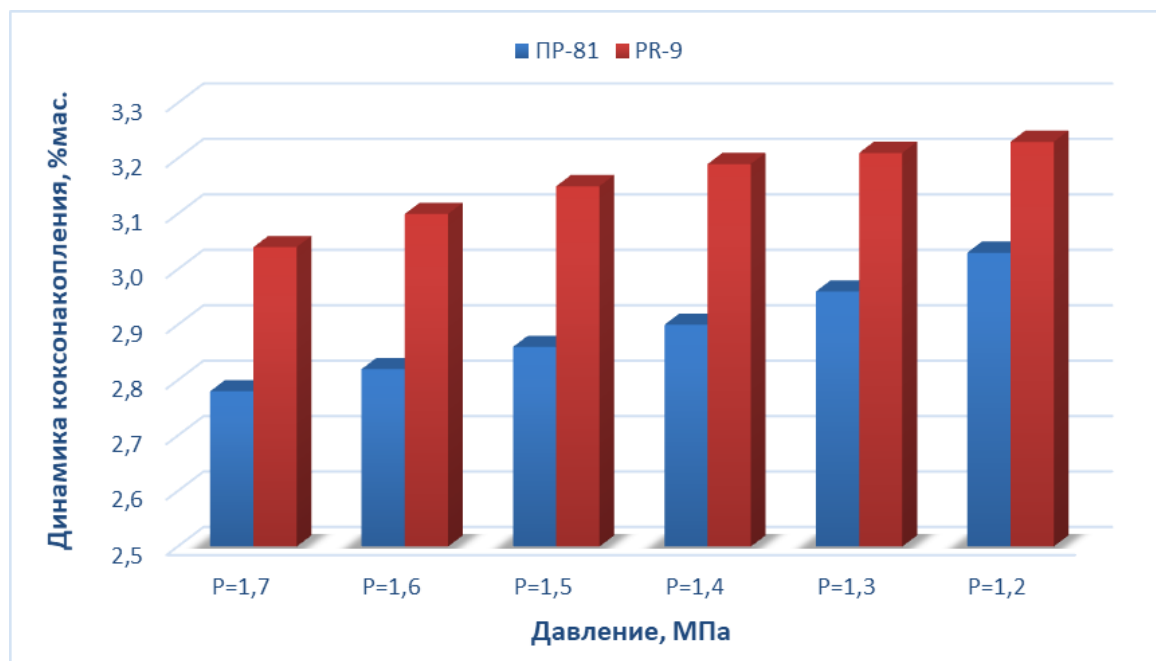


Рисунок 20. Динамика коксонакопления для Pt-катализаторов при различном давлении

Установлено, что при одинаковых технологических условиях ведения процесса ($T = 478\text{ }^{\circ}\text{C}$, расходе сырья = $64,3\text{ м}^3/\text{ч}$) и одинаковом сырье ($\text{Пар}/(\text{Нафт}+\text{Аром}) = 0,88$, $\text{н-Пар}/\text{и-Пар} = 0,68$) суммарное количество кокса равномерно увеличивается на $0,5\text{--}1,0\text{ \% мас.}$ в зависимости от давления и типа катализатора (Рисунок 20). В конечном итоге, возрастание интенсивности реакции коксообразования приводит к более быстрой дезактивации катализатора, и сокращению его рабочего цикла.

На Рисунке 21 продемонстрировано исследованная на математической модели зависимость увеличения скорости дезактивации катализатора от снижения рабочего давления. За основу для расчетов были взяты

экспериментальные данные с установки Л-35-11/450К за отработанный 8 цикл, который длился 22 месяца при постоянной величине давления 1,6 МПа (Таблица 24).

Таблица 24. Технологические условия эксплуатации катализатора PR-9 за 8 цикл

Перераб. сырьё за цикл, тыс. т.	845,534
Водород, %	82-89
Температура на входе, °С	474-493
Расход сырья, м ³ /ч	60-74
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	1264-1368
Перепад температур	61-75
Выход ароматики, % мас.	59-77
ОЧИ	95-98
Выход риформата, % мас.	85-87

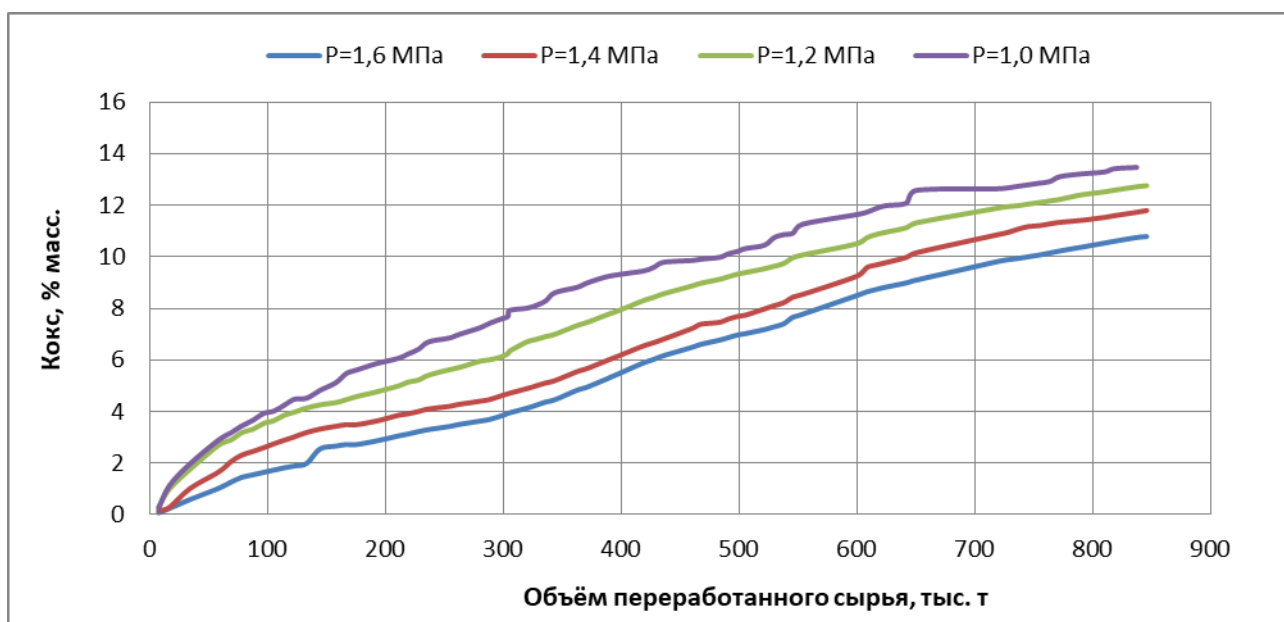


Рисунок 21. Динамика коксонакопления для зарубежного Pt-Re катализатора при различном давлении

Фактическая величина суммарного количества кокса на катализаторе составила 10,79 % мас. При снижении рабочего давления с 1,6 до 1,0 МПа с шагом в 0,2 МПа общее коксонакопление составило 11,80; 12,76 и 13,47 % мас.

соответственно. Следовательно, рабочий цикл постепенно сокращается на 3, 5 и 7 месяцев.

Снижение давления оказывает влияние не только на выход и состав продуктов каталитического риформинга, но и на скорость дезактивации катализатора, которая зависит от скорости его закоксовывания. Вследствие чего возникает необходимость поиска оптимальных условий ведения процесса, при которых достигается максимальный выход продуктов заданного качества при условии, что коксообразование не лимитирует скорость протекающих реакций.

4.3. Анализ эффективности снижения давления на промышленной установке риформинга с учётом процесса дезактивации

Технико-экономическим показателем производства бензинов является количество целевого продукта (Рисунок 22), выраженного в октано-тоннах по формуле 13:

$$\omega = \frac{w \cdot \text{ОЧИ}}{100} \quad (13)$$

где ω – выход продуктов в октанотоннах; w – выход риформата, %мас.; ОЧИ – октановое число риформата по исследовательскому методу.

Примем его в качестве критерия оптимальности. Ограничивающим условием, не позволяющим снижать давление до минимума, является скорость коксообразования, возрастающая со снижением давления и тем самым вызывая сокращение межрегенерационного периода платинового контакта. Необходимо установить величину рабочего оптимального давления с учётом динамики коксообразования. Решением данной оптимизационной задачи будет поиск оптимального решения (оптимума), при котором будет достигнут максимальный выход продукта заданного качества, при этом, не превысив значительным образом скорость коксообразования, приводящую к быстрой дезактивации Pt-катализатора.

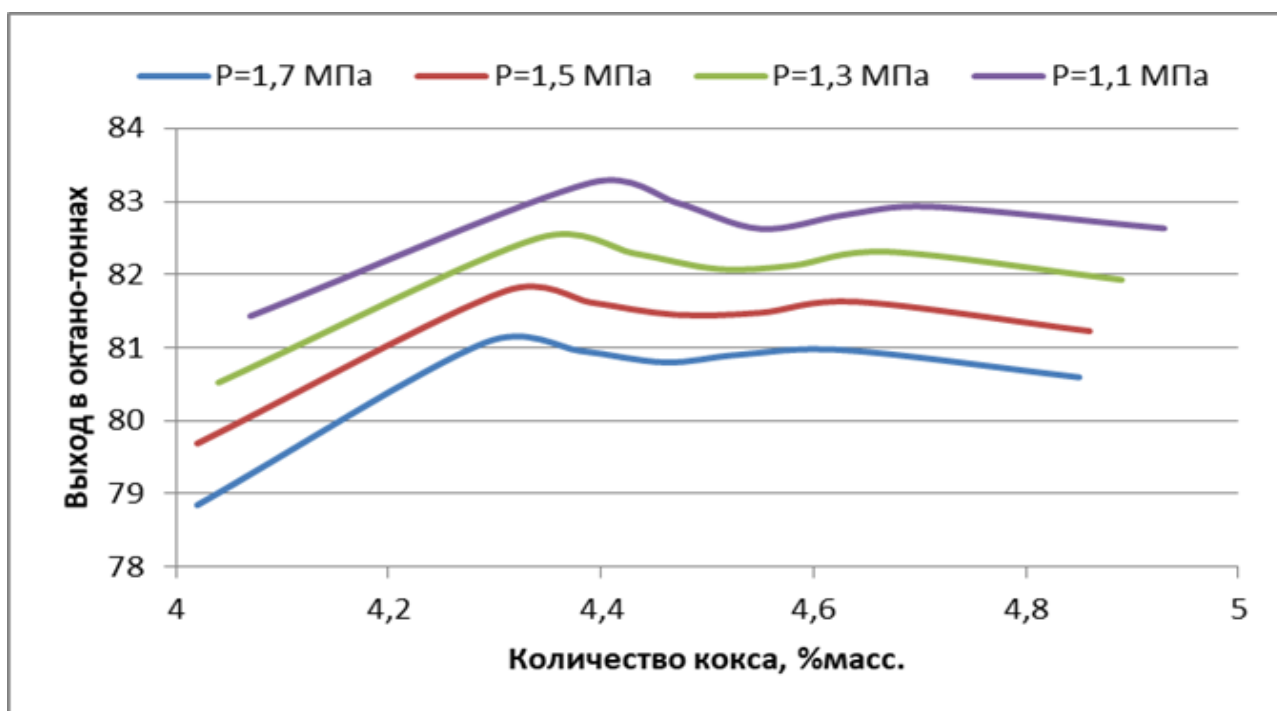


Рисунок 22. Зависимость выхода октанотонн и коксонакопления при различном давлении

Предельным количеством кокса на катализаторе, при котором необходима остановка для его регенерации, 15 % мас. С использованием математической модели было проведено прогнозирование длительности межрегенерационного периода при снижении давления для катализаторов PR-9 и ПР-81. При достижении количества кокса на катализаторе 15 % мас. цикл считается оконченным. На Рисунке 23 продемонстрирована зависимость количества октанотонн продукта от давления при достижении данного значения.

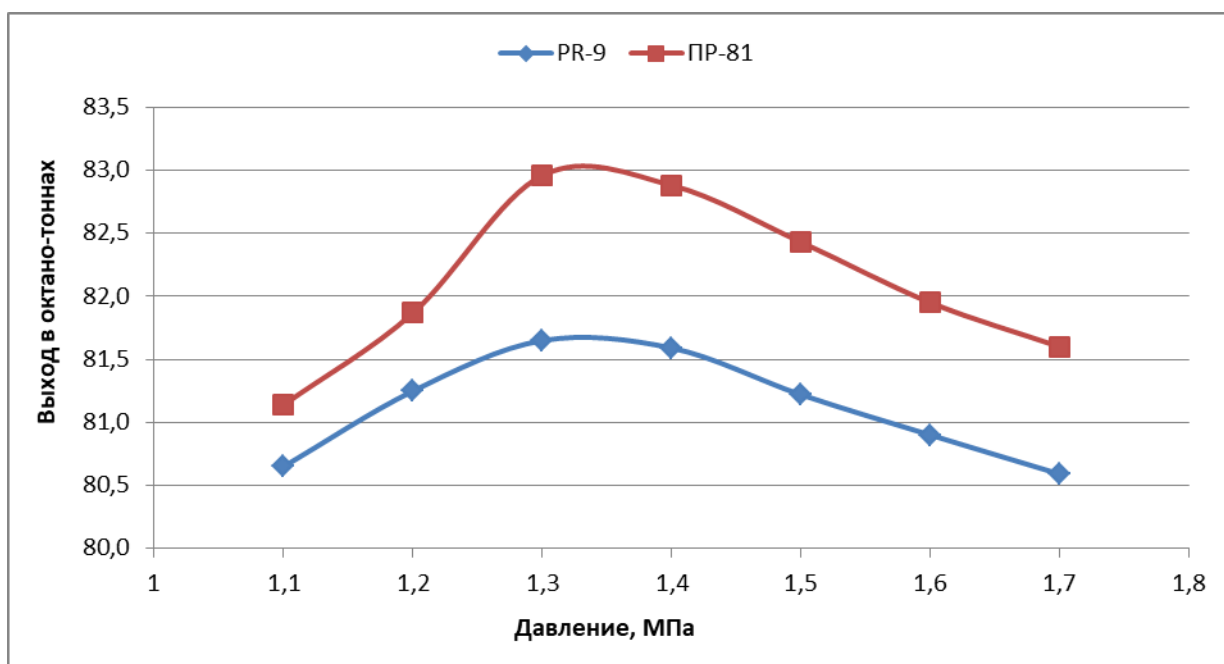


Рисунок 23. Зависимость выхода октанотонн при различном давлении

На Рисунке 23 видно, что оптимальная эффективность процесса каталитического риформинга в условиях снижения рабочего давления достигается при $T = 480\text{--}481\text{ }^{\circ}\text{C}$, расходе сырья = $67\text{--}68\text{ м}^3/\text{ч}$, и сырье с большим содержанием нафтеннов ($\text{Пар}/(\text{Нафт}+\text{Аром}) = 0,81\text{--}0,84$, $\text{н-Пар}/\text{и-Пар} = 0,68$). Диапазон оптимального давления, при котором скорость коксонакопления не будет в значительной мере ограничивать скорости протекающих реакций, составляет $1,5\text{--}1,3\text{ МПа}$.

Выводы по главе 4

1. Снижение рабочего давления в процессе каталитического риформинга способствует повышению селективности процесса на $2\text{--}3\text{ \% мас.}$ в зависимости от углеводородного состава сырья и типа катализатора.
2. Катализатор PP-81 обладает более высокими дегидроциклизирующими свойствами по сравнению с катализатором PR-9, что способствует увеличению выхода продукта заданного качества при одинаковых технологических условиях.

3. Эксплуатация катализатора на пониженном давлении способствует быстрой дезактивации из-за усиления реакций коксообразования, что ведёт к сокращению межрегенерационного периода.
4. Оптимальным диапазоном рабочего давления, при котором будет достигаться максимальный выход продукта заданного качества, но при этом рабочий цикл катализатора не будет лимитирован его быстрой дезактивацией из-за усиления реакций коксообразования, является 1,5-1,3 МПа.

ГЛАВА 5. РЕАЛИЗАЦИЯ КОНЦЕПЦИИ ОПТИМАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ГЛУБИНЫ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ В ПРОЦЕССЕ РИФОРМИНГА

Наряду с тенденцией снижения давления на действующих установках каталитического риформинга, ключевую роль в оптимизации процесса играют высокостабильные полиметаллические катализаторы, специально разработанные для эксплуатации в условиях низкого и среднего давления и обеспечивающие высокий выход продукта с заданным октановым числом в течение всего межрегенерационного периода. С применением математической модели проведена сравнительная оценка эффективности работы зарубежного и отечественного катализатора риформинга, загруженных на одной и той же установке каталитического риформинга полурегенеративного типа.

5.1. Оценка эффективности работы катализатора

Отечественная композиция РБ-33У/РБ-44У марки III (НПФ «ОЛКАТ»), загруженная на установке ЛК 6Ус Ачинского НПЗ после выработавшего свой срок R-98 (UOP), предназначен для эксплуатации на установках риформинга со стационарным слоем катализатора, работающих при низком и среднем давлении (1,2–2,5 МПа) на гидроочищенном сырье. Катализатор относится к классу высокорениевых каталитических композиций, требует обеспечения глубокой очистки сырья от примесей серы и устойчивой работы блока гидроочистки, при этом характеризуется высокой активностью и более высокой стабильностью работы в "жестком режиме" эксплуатации по сравнению со сбалансированными платино-рениевыми композициями. На примере катализаторов R-98 и РБ-33У/РБ-44У марки III рассчитаны их потенциалы. На Рисунке 24 представлено изменение текущей активности катализатора в период работы шестого межрегенерационного периода. Полные таблицы расчетов

характеристик катализатора R-98 в течение шестого цикла приведены в Приложении Б, Таблицах Б.3, Б.4.

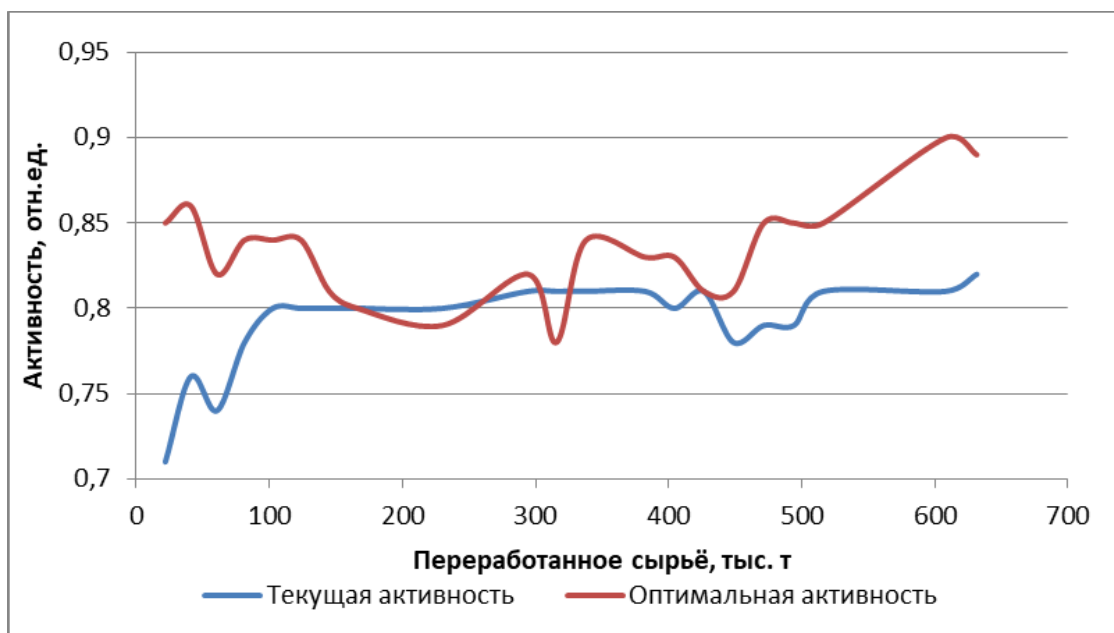


Рисунок 24. Сравнение текущей и оптимальной активности катализатора R-98

Из Рисунка 24 и Таблицы 25 можно проследить заметное расхождение между текущей и оптимальной активностями.

Таблица 25. Оценка потенциала катализатора риформинга R-98 в шестом сырьевом цикле

Дата отбора пробы	Активность, отн.ед.		Выход риформата, % мас.		Критерий эффективности, Δ
	Текущая	Оптимальная	Текущий	Оптимальный	
26.06.2013	0,76	0,86	81,64	83,97	0,71
10.07.2013	0,78	0,84	81,69	84,5	0,43
24.07.2013	0,80	0,81	81,44	85,1	0,29
25.09.2013	0,81	0,82	81,66	83,32	0,07
16.10.2013	0,81	0,83	81,97	84,96	0,14
13.11.2013	0,79	0,85	82,12	85,10	0,43
01.01.2014	0,81	0,90	82,52	84,77	0,64
08.01.2014	0,82	0,89	81,93	84,87	0,50

На начало исследуемого периода активность катализатора составила 0,70 отн. ед., что позволяет судить о качественно проведенной регенерации катализатора. Максимальное значение текущей активности составляет 0,82 отн. ед. Отклонение текущего режима от оптимального сказывается на таких

показателях, как выход продукта (Таблица 25). Скачкообразный характер кривых может быть связан с составом перерабатываемого сырья, технологическим режимом или наложением процессов старения контакта.

Сопоставив критерий эффективности с разницей между текущей и оптимальной активностями, можно проследить прямую зависимость между этими двумя показателями (Таблица 25).

Проводя сравнительный анализ между шестью межрегенерационными периодами работы катализатора R-98 (Рисунок 25), можно заметить, что средняя активность контакта не превышает 0,86 отн. ед. В четвёртом цикле наблюдается пониженная активность по сравнению с остальными циклами, что объясняется изменением состава перерабатываемого сырья и процессами старения катализатора.

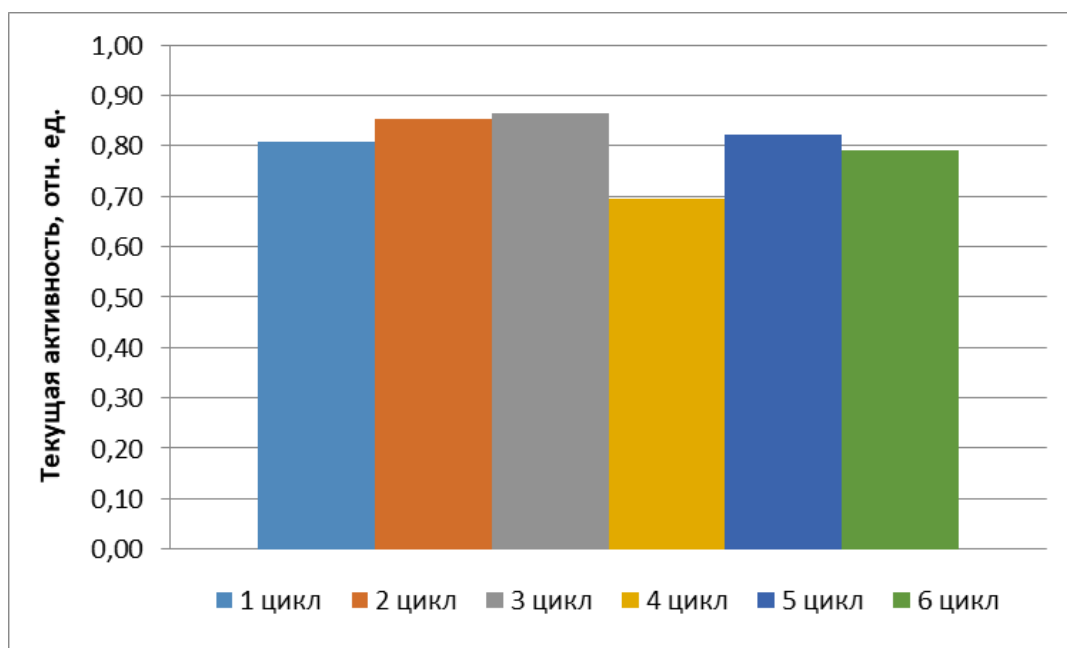


Рисунок 25. Сравнение текущей активности катализатора R-98 в течение шести межрегенерационных периодов

Анализируя средний выход риформата в разных циклах (Рисунок 26), можно проследить довольно высокую селективность катализатора (84-85 % мас.) в первом, третьем и четвёртом рабочих циклах. Во втором цикле, по причине неудачно проведённой регенерации, селективность процесса заметно снизилась до 81 % мас. Четвёртый цикл работы показывает наиболее высокую

селективность до 86 % мас., а в пятом и шестом циклах уже накладываются процессы старения и селективность находится в пределах 81-84 % мас.

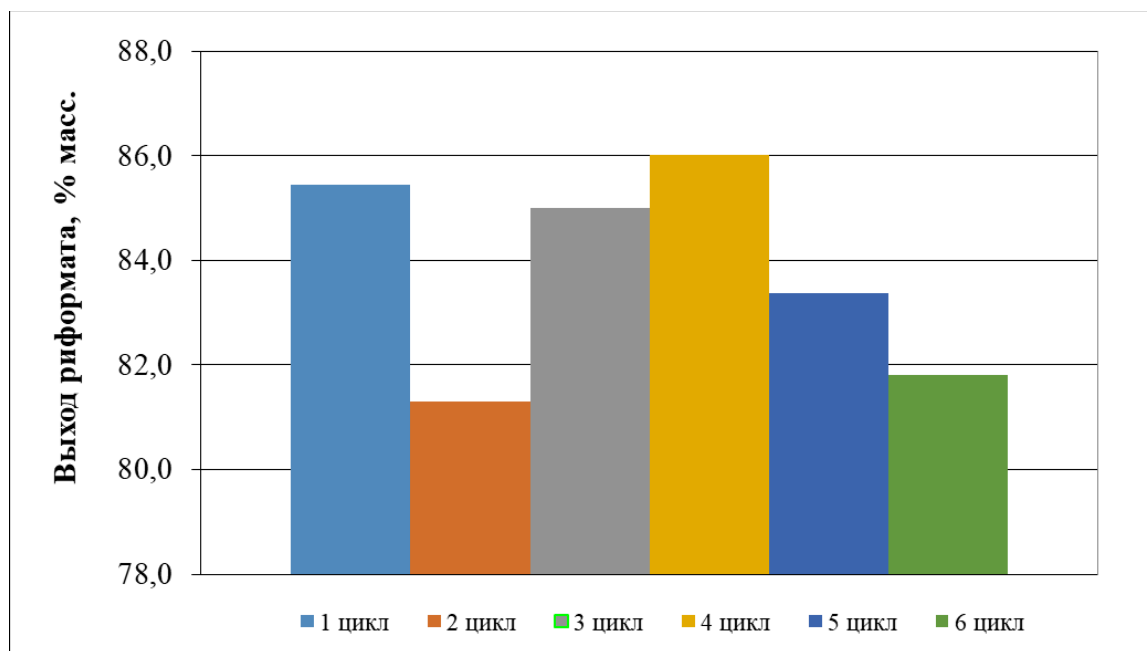


Рисунок 26. Сравнение выхода продукта в течение шести межрегенерационных периодов

Выход продукта и его качество, выражаемое октановым числом, находятся в обратной зависимости друг от друга. Таким образом, циклам, отличающихся наименьшей селективностью, соответствует наибольшие по качеству продукт (Рисунок 27). Среднее октановое число находится в пределах от 93 до 97, а требуемое – 92. Придерживаясь оптимальных условий ведения процесса, можно добиться более высокого выхода риформата заданного качества.

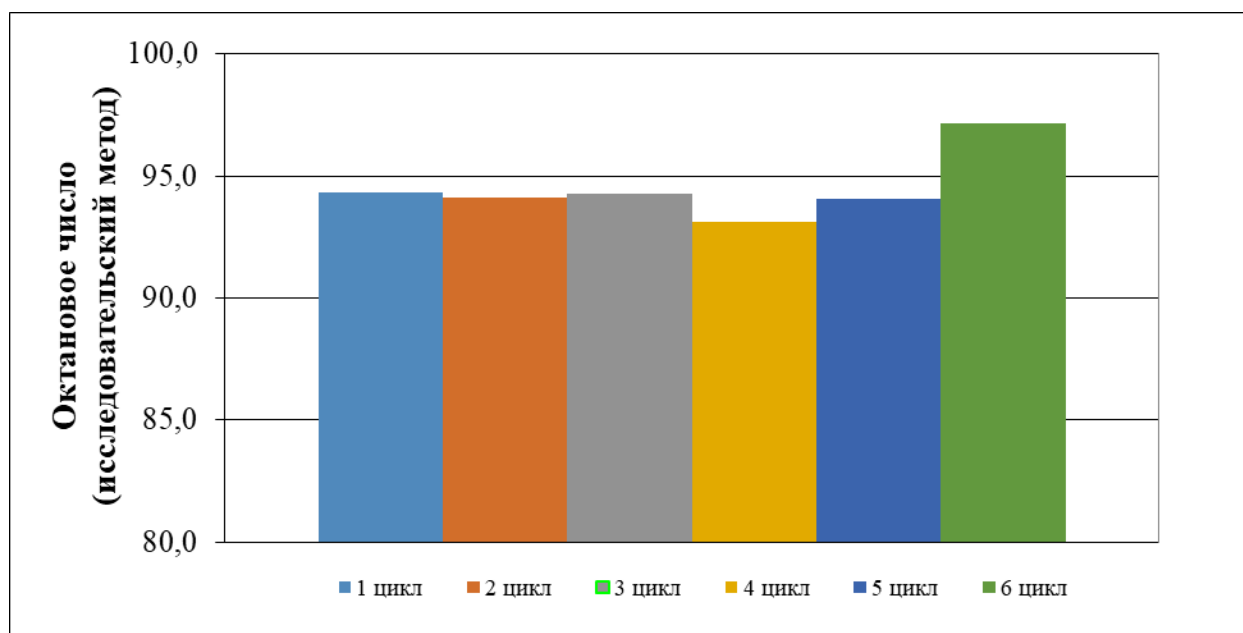


Рисунок 27. Сравнение октанового числа риформата в течение шести межрегенерационных периодов

В целом, катализатор R-98 в течение всего периода своей работы продемонстрировал хорошие результаты, позволяя получать довольно высокий выход продукта заданного качества.

После шести циклов эксплуатации катализатор R-98 был заменён на композицию РБ 33У/РБ 44У марка Ш. С использованием математической модели была проведена его оценка эффективности (Рисунок 28, Таблица 26).

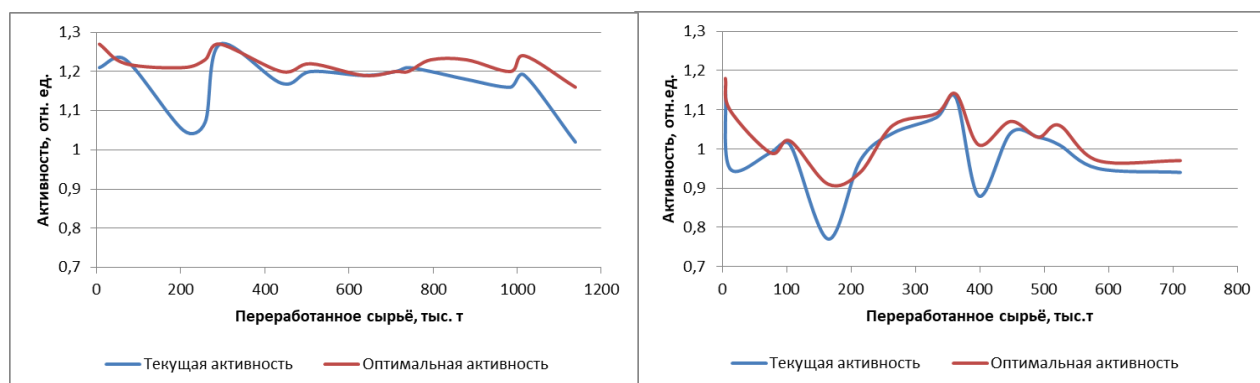


Рисунок 28. Сравнение текущей и оптимальной активности катализатора РБ 33У/РБ 44У марка Ш в разных сырьевых циклах

Анализируя полученные зависимости, можно заключить, что работа установки в двух сырьевых циклах протекала в режиме, близком к оптимальному (Рисунок 28, Таблица 26). Полные таблицы расчетов характеристик катализатора R-98 в течение шестого цикла приведены в Приложении Б, Таблицах Б.5 – Б.8.

Таблица 26. Оценка потенциала катализатора риформинга РБ-33У/РБ-44У марки Ш во втором сырьевом цикле

Дата отбора пробы	Активность, отн.ед.		Выход продукта, % мас.		Критерий эффективности, Δ
	Текущая	Оптимальная	Текущий	Оптимальный	
27.01.16	1,05	1,21	91,14	90,16	1,00
20.04.16	1,17	1,20	89,68	89,43	0,19
18.05.16	1,20	1,22	89,87	89,76	0,13
07.09.16	1,20	1,23	89,99	89,78	0,19
12.10.16	1,18	1,23	90,25	89,94	0,31
23.11.16	1,16	1,20	90,2	89,91	0,25
07.12.16	1,19	1,24	90,64	90,25	0,31
25.01.17	1,02	1,16	90,54	89,66	0,88

В первом цикле активность катализатора находится в интервале от 0,75 до 1,20 отн. ед., а во втором – от 0,95 до 1,30 отн. ед. Отклонение текущего режима от оптимального в первом и втором циклах незначительно, что позволяет судить об эффективной эксплуатации катализатора. Сопоставив полученные результаты по работе установки ЛК-6Ус в обоих реакционных циклах, прослеживается, что активность катализатора во втором цикле выше на 0,20 отн. ед., чем в первом (Рисунок 29). Данный факт может быть связан с различием в составе перерабатываемого сырья, технологическим режимом или эффективно проведенной регенерацией контакта.

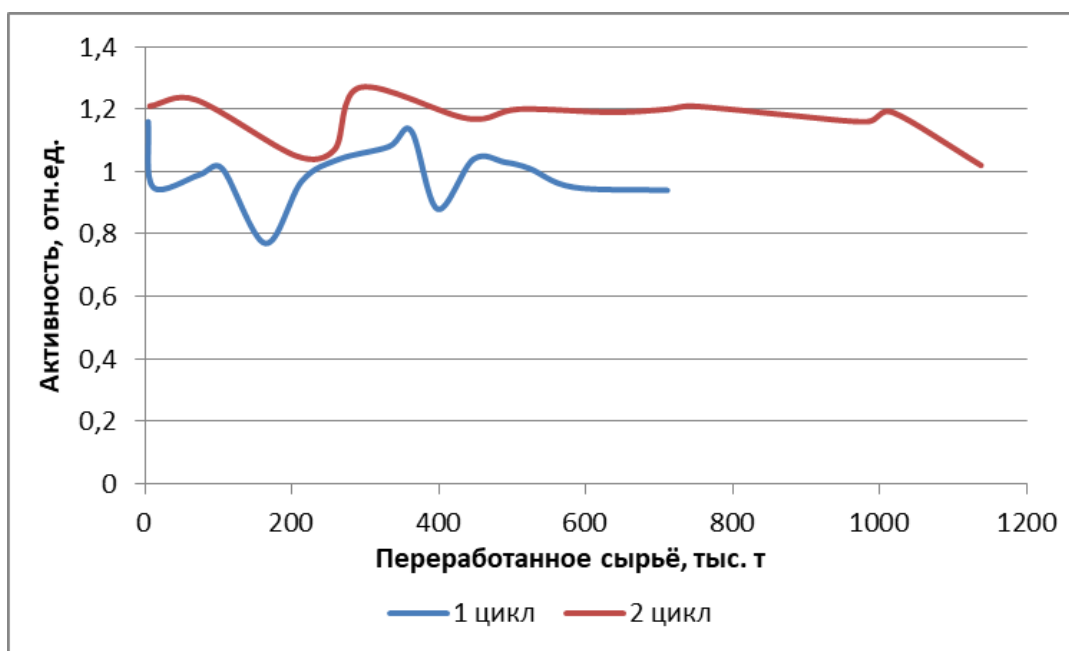


Рисунок 29. Сравнение текущей активности катализатора РБ 33У/РБ 44У марки Ш в разных сырьевых циклах

Из графиков, демонстрирующих выход продукта в разных сырьевых циклах (Рисунок 30), видно, что селективность процесса при текущей активности превышает селективность при оптимальной. Выход продукта достигает 91 % мас., а отклонение в первом цикле от оптимального режима составляет 0,3 % мас., а во втором – 1,0 % мас.

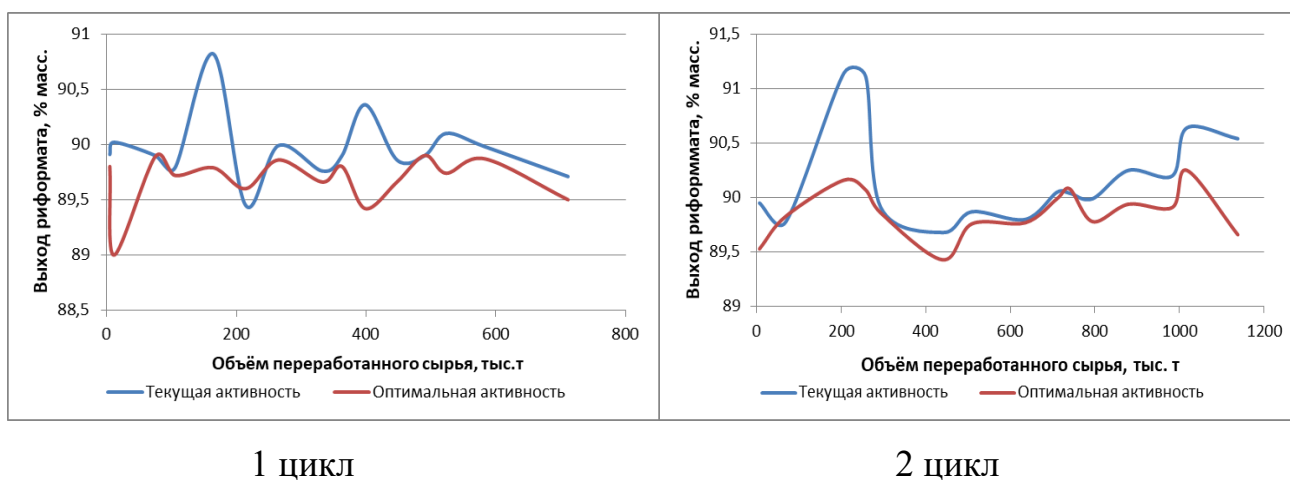


Рисунок 30. Выход риформата при текущих и оптимальных условиях для разных сырьевых циклов катализатора РБ 33У/РБ 44У марки Ш

Но, анализируя качество получаемого продукта (Рисунок 31), можно заметить, что в обоих циклах октановое число колеблется от 88,5 до 92 пунктов

при заданном ИОЧ = 92. Поддерживая оптимальный режим ведения процесса, выход продукта заданного качества не будет существенно отличаться от текущего (Таблица 26).

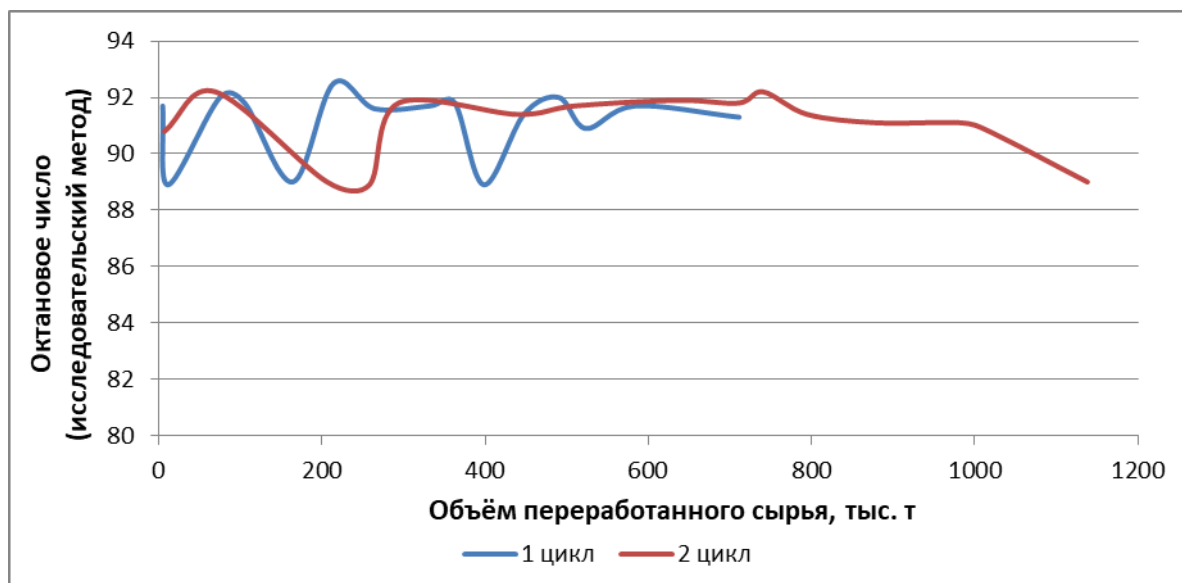


Рисунок 31. Октановое число риформата в разных сырьевых циклах

С использованием предложенной компьютерной моделирующей системы возможно проведение мониторинга установки и оценки потенциала катализатора, численно равное отклонению текущей активности от оптимальной. Чем больше данное отклонение, тем больше разница по выходу продуктов при текущих параметрах работы от равновесных.

5.2 Оптимизация процесса каталитического риформинга бензинов с учётом дезактивации Pt-катализатора

Регулирование активности в промышленных условиях позволяет повысить эффективность производства за счёт увеличения селективности и длительности сырьевого цикла работы установки, но требует высокой квалификации и длительной заводской практики. Использование разработанной компьютерной системы дает возможность моделировать процесс с учётом

влияния изменения технологических условий, расхода и состава перерабатываемого сырья [95].

В течение эксплуатации катализатора риформинга на его поверхности происходит постепенное накопление кокса, что впоследствии приводит к дезактивации платинового контакта. Скорость коксонакопления различна при работе катализатора на текущей и оптимальной активности (Таблица 27).

Таблица 27. Различие в коксонакоплении при работе катализатора на текущей и оптимальной активности

Объём переработанного сырья, т	R-98		
	Кокс, % мас.		Отклонение
	Текущая	Оптимальная	
21784	0,15	0,15	0,0
40964	0,34	0,31	0,03
60678	0,52	0,45	0,07
81267	0,74	0,60	0,14
102482	1,01	0,77	0,24
123833	1,27	0,94	0,33
144965	1,56	1,08	0,48
166253	1,84	1,23	0,61
230267	2,68	1,59	1,09
294336	3,64	2,14	1,50
315733	3,96	2,26	1,70
337826	4,23	2,42	1,81
382264	4,79	2,72	2,07
404366	5,06	2,88	2,18
426351	5,38	3,03	2,35

Анализируя коксонакопление за весь период работы катализатора R-98 (Рисунок 32), видно, что в течение всех шести межрегенерационных циклов происходит постепенное, равномерное накопление кокса. Максимальное количество составило 11,31 % мас. за пятый – самый продолжительный период эксплуатации. В самом коротком периоде – втором – вследствие неудачно проведённой регенерации, заметно коксонакопление, превышающее остальные периоды.

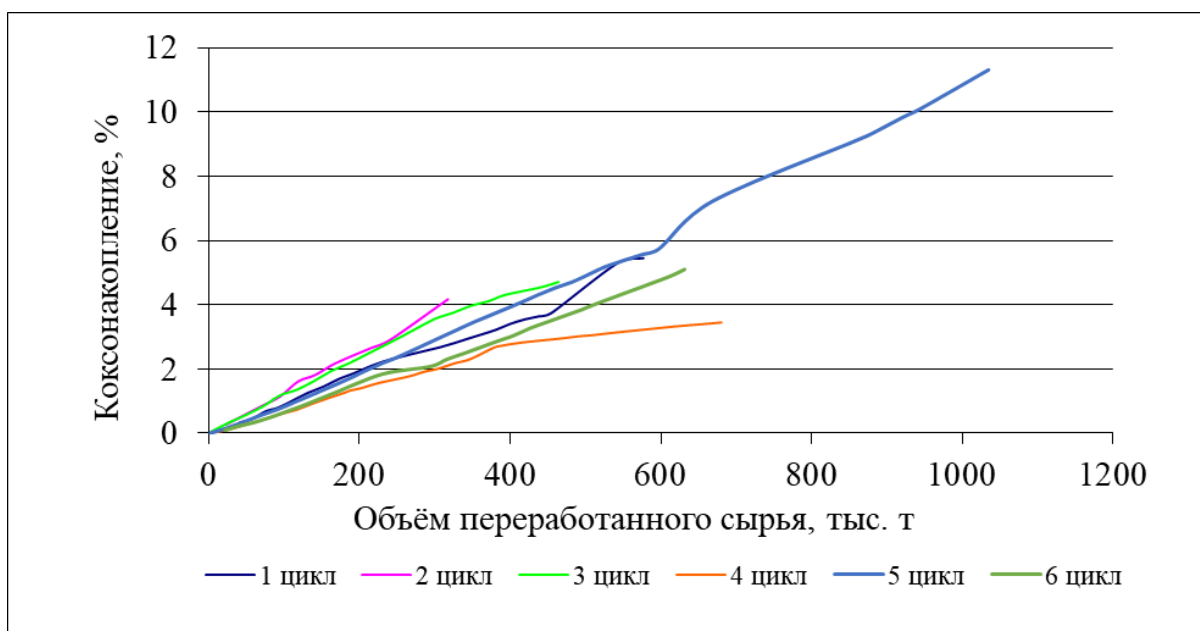


Рисунок 32. Коксонакопление на поверхности катализатора в разных сырьевых циклах

Для катализаторов РБ 33У/РБ 44У марки Ш наблюдается противоположная ситуация (Рисунок 33).

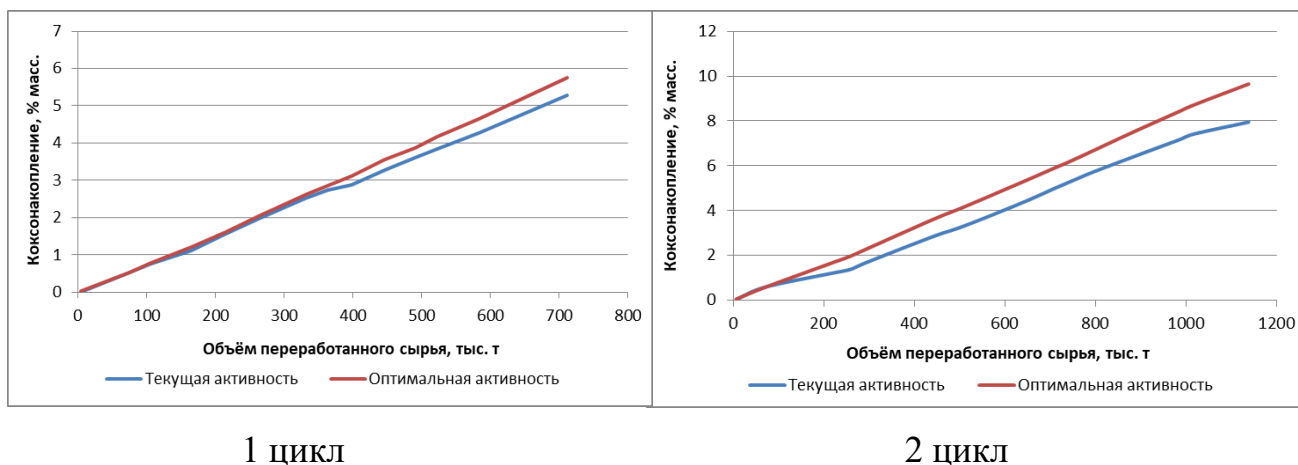


Рисунок 33. Коксонакопление на поверхности катализатора в разных сырьевых циклах

Из рисунков видно, что в обоих циклах количество кокса на поверхности катализатора при текущей активности меньше, чем при работе на оптимальной. Так в первом цикле количество накопившегося кокса на поверхности катализатора составило 5,28 % мас., во втором – 7,95 % мас. Максимальное

отклонение от оптимального режима в первом цикле составило 0,48 % мас., во втором – 1,7 % мас. (Таблица 28).

Таблица 28. Различие в коксонакоплении при работе катализатора на текущей и оптимальной активности в разных циклах

1 цикл				2 цикл			
Дата	Кокс, % мас.		Отклонение	Дата	Кокс, % мас.		Отклонение
	Текущая	Оптимальная			Текущая	Оптимальная	
16.11.14	0,03	0,03	0,0	07.11.15	0,04	0,05	0,01
19.11.14	0,06	0,08	0,02	02.12.15	0,58	0,57	0,07
17.12.14	0,51	0,53	0,02	27.01.16	1,16	1,58	0,42
31.12.14	0,75	0,78	0,03	17.02.16	1,37	1,96	0,59
27.01.15	1,12	1,20	0,08	02.03.16	1,68	2,28	0,60
18.02.15	1,57	1,61	0,04	20.04.16	2,83	3,59	0,76
11.03.15	1,98	2,06	0,08	18.05.16	3,31	4,16	0,85
08.04.15	2,52	2,62	0,10	06.07.16	4,33	5,25	0,92
21.04.15	2,74	2,86	0,12	04.08.16	5,00	5,91	0,91
06.05.15	2,89	3,12	0,23	17.08.16	5,26	6,17	0,91
27.05.15	3,28	3,56	0,28	07.09.16	5,72	6,67	0,95
17.06.15	3,61	3,88	0,27	12.10.16	6,37	7,47	1,10
01.07.15	3,85	4,18	0,33	23.11.16	7,15	8,41	1,26
26.08.15	4,28	4,64	0,38	07.12.16	7,42	8,72	1,30
16.09.15	5,28	5,76	0,48	25.01.17	7,95	9,65	1,70

Концентрация кокса на катализаторе зависит от ряда факторов технологического режима: температура в реакторах, начальная температура нагрева сырья, природа каталитической фазы и носителя, его состав и структура после галогенирования, соотношение водород : сырье, время непрерывной работы катализатора и давление.

Сравнивая количество кокса при работе в условиях текущей активности в двух циклах (Рисунок 34), заметно, что количество кокса во втором цикле меньше, чем в первом.

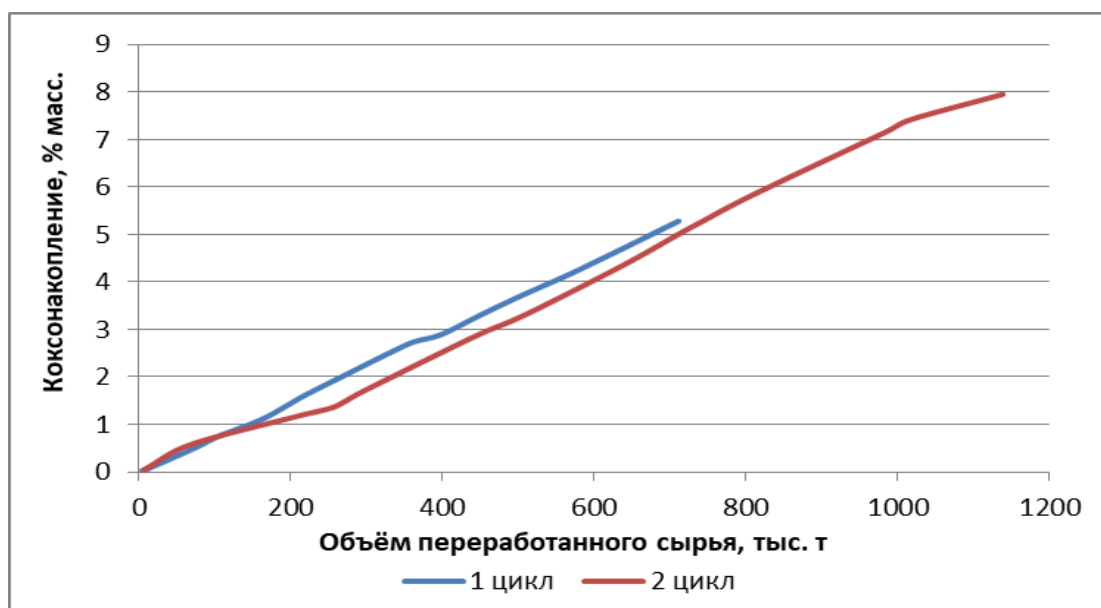


Рисунок 34. Коксонакопление в разных сырьевых циклах

Проведя анализ технологических условий ведения процесса, выяснилось, что в первом цикле произошло резкое уменьшение водорода в ВСГ с 91 до 64,6 % об. (Рисунок 35).

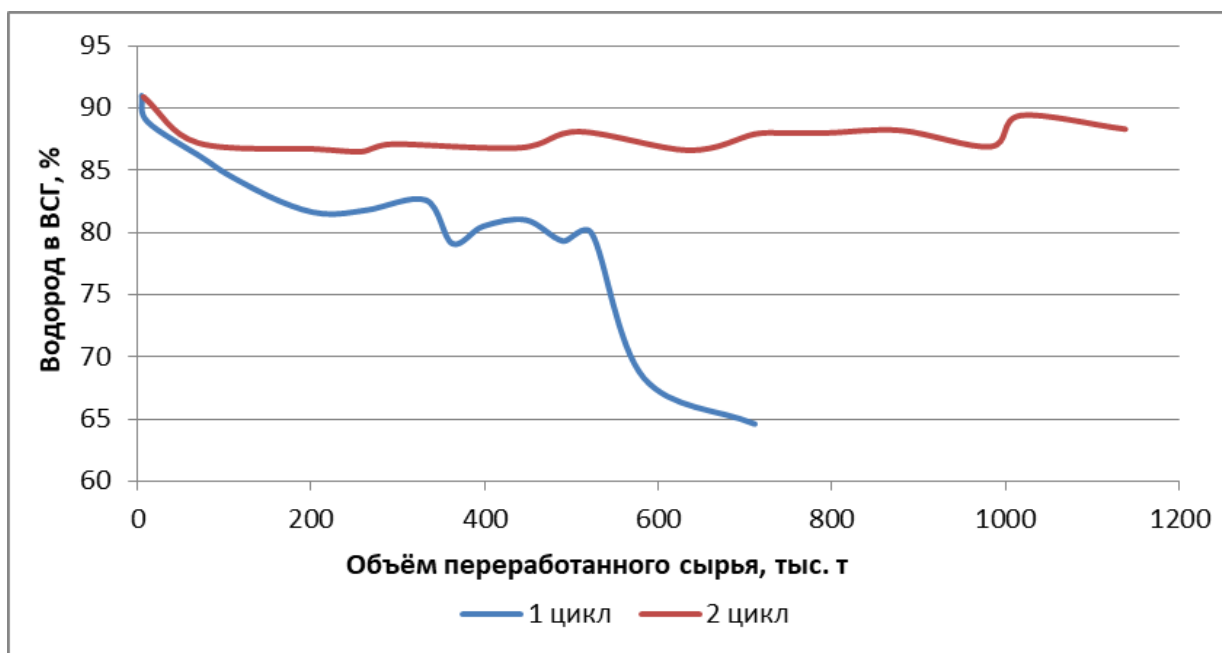


Рисунок 35. Концентрация водорода в ВСГ в разных сырьевых циклах

При снижении концентрации водорода скорость коксонакопления на катализаторе увеличивается (Рисунок 35), что приводит к сокращению срока службы катализатора (длительность 1 цикла эксплуатации катализатора составила около 1 года).

С увеличением концентрации водорода в ВСГ происходит снижение скорости дезактивации катализатора риформинга и, следовательно, его межрегенерационный цикл удлиняется. Во втором сырьевом цикле удалось стабилизировать функционирование установки – снизить температуру в реакторах с 485 до 475°C (Рисунок 36) и поддерживать концентрацию водорода в ВСГ в пределах 85-90 % об.



Рисунок 36. Изменение температуры в реакторах в разных сырьевых циклах

Применение компьютерной моделирующей системы позволяет проанализировать скорость коксонакопления в текущем периоде и помогает подобрать оптимальные технологические условия ведения процесса. Регулирование скорости коксонакопления при помощи разработанной математической модели позволяет продлить межрегенерационный цикл, сохраняя высокую селективность.

5.3. Учёт влияния сырья на процесс каталитического риформинга бензинов

Углеводородный состав сырья определяет реакционную способность компонентов и скорость протекания целевых и побочных реакций по формуле 14 [11, 89].

$$W = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(C) \quad (14)$$

где E – мера запаса внутримолекулярной энергии, необходимой для протекания реакции; k_0 – мера вероятности протекания реакции; $f(C)$ – функция учёта состава сырья.

От углеводородного состава сырья зависит суммарная скорость реакций, октановое число, выход продукта и содержание кокса на катализаторе. Состав сырья для риформинга сложен и может варьироваться в течение всего периода (Таблица 29).

Таблица 29. Углеводородный состав сырья

Сырьё, №/ Компонент	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10
nC6	1,79	1,29	1,50	1,24	1,41	1,56	1,65	0,82	1,44	2,26
nC7	7,24	7,84	6,86	7,46	7,36	7,53	7,50	7,64	7,41	7,30
nC8	5,92	6,27	5,63	6,07	6,01	6,16	6,08	6,25	6,04	6,08
nC9	4,36	4,11	4,23	4,34	4,25	4,20	4,23	4,41	4,40	4,41
nC10	2,90	2,16	3,26	2,57	2,5	2,41	2,47	2,38	2,83	2,78
∑ n-парафины	22,2	21,7	21,5	21,7	21,5	21,9	21,9	21,5	22,1	22,8
iC6	0,63	0,33	0,46	0,34	0,39	0,50	0,52	0,18	0,41	1,07
iC7	6,75	7,18	6,39	6,79	6,85	6,70	6,81	7,17	6,86	5,85
iC8	7,28	7,81	6,97	7,49	7,43	7,61	7,55	7,71	7,39	7,39
iC9	5,07	4,94	4,87	4,99	4,95	5,18	4,99	5,29	5,36	5,11
iC10	1,45	1,08	1,63	1,28	1,25	1,20	1,24	1,19	1,42	1,39
∑ i-парафины	21,2	21,3	20,3	20,9	20,9	21,1	21,1	21,5	21,4	20,8
ZP	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
MZP	2,18	1,92	2,05	1,81	2,07	1,97	2,14	1,57	1,99	2,35
DMZP	6,99	7,52	6,83	7,21	7,16	7,2	7,13	7,43	7,19	6,68
ZG	2,76	2,8	2,79	2,55	2,97	2,45	2,7	2,83	2,68	2,26
MZG	7,89	9,16	8,39	8,77	8,78	8,86	8,67	8,84	8,38	8,26
C8H	13,41	12,32	11,96	11,95	14,34	14,34	12,07	14,4	11,66	12,74
C9H	10,05	10,8	12,94	12,44	9,67	9,8	11,07	8,67	10,92	7,26
C10H	1,45	1,08	1,63	1,28	1,25	1,2	1,24	1,19	1,42	1,39
∑ нафтенy	44,7	45,6	46,6	46,0	46,2	45,8	45,0	44,9	44,2	41,0
BENZ	0,12	0,10	0,10	0,10	0,11	0,11	0,12	0,08	0,11	0,13
TOLY	1,50	1,68	1,50	1,63	1,63	1,66	1,65	1,67	1,61	1,60
KSIL	4,12	4,52	3,96	4,12	4,12	4,61	4,48	5,56	4,39	4,39
AP9	2,70	2,10	3,01	2,48	2,43	2,33	2,38	2,26	2,55	2,64
AP10	2,70	2,10	3,01	2,48	2,43	2,33	2,38	2,26	2,55	2,64
∑ ароматика	11,1	10,5	11,6	10,8	10,7	11,0	11,0	11,8	11,2	11,4

С использованием предложенной математической модели, было проведено исследование влияние состава сырья на октановое число (Рисунок 37, Таблица 30). За основу были взяты следующие условия:

Перераб. сырьё т.	545300
Температура входа	472
Расход сырья м3/ч	150
Кратн. цирк. м3/м3	1235
Водород, %	87,4

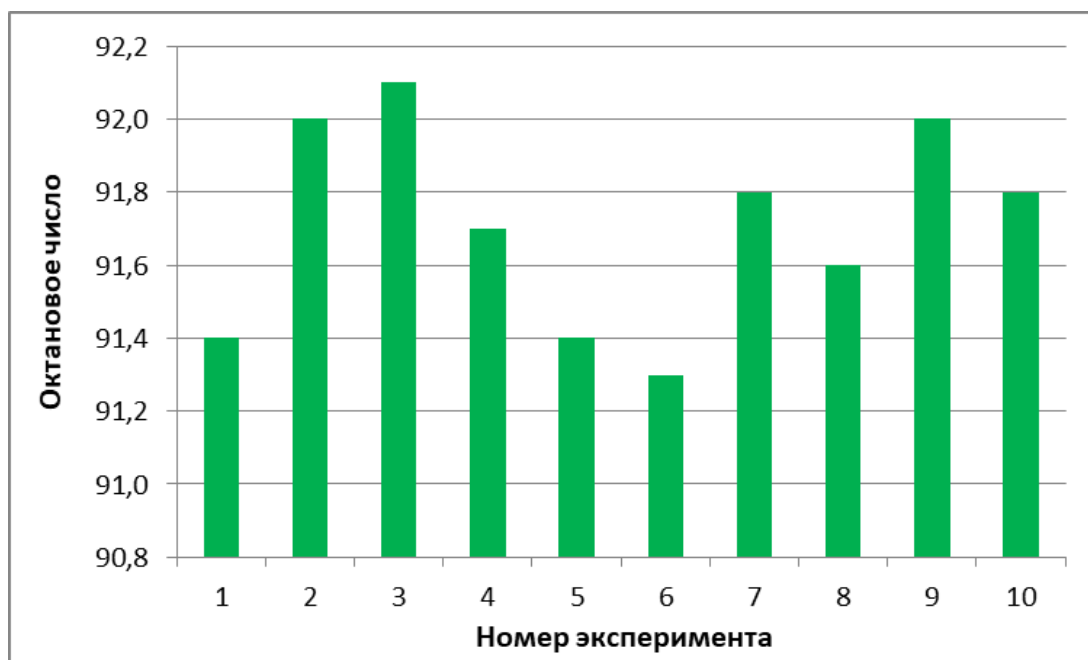


Рисунок 37. Зависимость октанового числа от состава сырья

Сравнивая результаты расчёта, можно проследить, что максимальное октановое число наблюдается при использовании Сырья №3, имеющим наименьшее соотношение Пар/(Нафт+Аром), равное 0,72. Это означает, что данный тип сырья содержит наибольшее количество нафтен в сравнении с остальными. При постепенном увеличении данного показателя, а, соответственно, и снижении доли нафтенных углеводородов по сравнению с парафиновыми, октановое число уменьшается (Таблица 31).

Таблица 30. Влияние состава сырья на характеристики продукта (расчёт на модели)

Сырьё	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10
Ароматика, % мас.	63,58	64,14	64,96	64,77	63,9	63,96	64,22	64,41	64,16	63,47
Выход водорода, %	2,55	2,65	2,59	2,64	2,6	2,59	2,61	2,59	2,59	2,53
Кокс, % мас.	3,12	3,10	3,34	3,16	3,00	2,96	3,21	2,89	3,21	3,3
Пар/(Нафт+Аром)	0,78	0,77	0,72	0,75	0,74	0,76	0,77	0,76	0,79	0,83
н-Пар/и-Пар сырьё	1,05	1,01	1,06	1,04	1,03	1,03	1,04	1,0	1,03	1,1
Выход риформата	90,7	91,04	90,92	90,98	90,81	90,84	90,96	90,86	90,84	90,48
ОЧИ	91,4	92	92,1	91,7	91,4	91,8	91,3	91,6	92	91,8

Варьирование составом отражается на выходе продукта (Таблица 31, Рисунок 38). Он изменяется как в большую, так и в меньшую сторону, достигая максимума при работе на сырьё №2, а минимума – при сырьё №10. В сырьё №10 соотношение Пар/(Нафт+Аром) равно 0,83, что является наибольшим среди остальных и означает, что данный тип содержит наибольшее количество парафинов по сравнению с остальными.

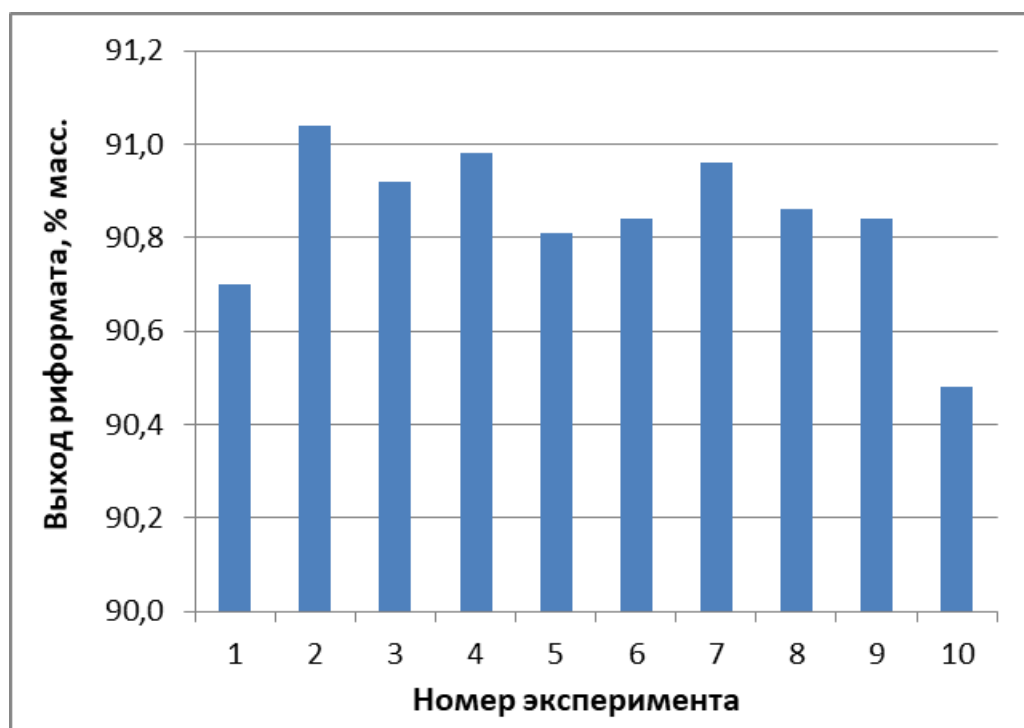


Рисунок 38. Зависимость выхода риформата от состава сырья

В целом, не смотря на изменение состава сырья, выход продукта остаётся на довольно высоком уровне, не менее 90 % мас. Поэтому, ориентируясь на более высокое октановое число, наиболее оптимальным видом сырья будут

являться сырьё №2, №3 и №9, сочетающим в себе высокий выход продукта заданного качества (ОЧИ=92).

Таким образом, сырьё имеет первостепенное влияние на процесс риформинга, на выход и качество его продукции. Концентрация кокса изменяется в зависимости от применяемого сырья (Таблица 31). Учёт данного влияния необходим при оптимизации промышленного процесса и возможен с использованием предложенной компьютерной моделирующей системы.

Выводы по главе 5

1. Применение полиметаллических катализаторов нового поколения, предназначенных для эксплуатации на установках полурегенеративного типа в условиях низкого и среднего давления (1,2–2,5 МПа) отличаются высокой стабильностью и селективностью, позволяя получать до 90 % мас. риформата заданного качества.
2. Анализируя суммарное коксонакопление за рабочие циклы, можно проследить, что максимальное отклонение от оптимального режима в первом цикле составило 0,48 % мас., во втором – 1,70 % мас. Из этого можно заключить, что эксплуатация катализатора ведётся в режиме, близком к оптимальному, который определяется условиями равновесия реакций коксообразование – гидрирование промежуточных продуктов уплотнения.
3. Замена выработавшего эксплуатационный срок катализатора R-98 на установке ЛК 6Ус на отечественную композицию РБ 33У/РБ 44 У марки III позволил увеличить выход продукта заданного качества на 4 % мас.
4. Углеводородный состав сырья играет важную роль в процессе эксплуатации катализатора риформинга. Наиболее оптимальным сырьём, при котором достигается максимальный выход продукта заданного качества, является вариант с большей долей нафтеновых углеводородов по сравнению с парафиновыми.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптимизация процесса каталитического риформинга бензинов с применением математической модели прогностического типа, учитывающей термодинамические и кинетические закономерности промышленного процесса, изменение состава перерабатываемого сырья и разработанную на основе промышленного и вычислительного эксперимента, позволяет решить несколько задач научно-технологического характера. Во-первых, подбор оптимального технологического режима эксплуатации промышленных установок позволяет достичь более высокого уровня выхода продукта заданного качества, при этом не превышая критической скорости коксонакопления на катализаторе, тем самым не сокращая его межрегенерационный цикл и не снижая суммарного количества октанотонн продукта. Во-вторых, в условиях постоянного изменяющегося состава сырья позволяет проанализировать и подобрать наиболее подходящий тип. В-третьих, смоделировать и подобрать платиновый контакт для определенной установки, основываясь на кинетических закономерностях.

Основные результаты данной диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Снижение рабочего давления в реакторах риформинга способствует протеканию целевых реакций дегидрирования нафтенов и дегидроциклизации парафинов, в результате чего увеличивается селективность процесса и выход ароматических углеводородов. Увеличение выхода ароматических углеводородов в свою очередь приводит к росту октанового числа катализата и выхода водорода. Снижение давления с 1,6 до 1,2 МПа и температуре 478–482°C ведёт к росту выхода ароматики на 1–2 % мас. в зависимости от типа катализатора и сырья. Преобладание нафтяных углеводородов в сырье способствует повышению октанового числа катализата на 1,5-2 пункта.

2. Работа на пониженном давлении ограничена требованиями стабильности работы катализатора. При снижении давления с 1,7 до 1,2 МПа скорость дезактивации катализатора возрастает на 0,5–1,0 % мас. в зависимости от типа катализатора. Дальнейшее снижение давления неэкономично вследствие быстрого закоксовывания катализатора, что приводит к необходимости сокращения межрегенерационного периода и выполнения более частых регенераций катализатора.
3. Диапазон оптимального давления определяется выходом риформата и скоростью коксонакопления. Для сбалансированного платино-рениевого катализатора диапазон оптимального давления, при котором скорость коксонакопления не будет в значительной мере ограничивать скорости протекающих реакций, составляет 1,5–1,2 МПа. Оптимальная эффективность процесса в указанном диапазоне рабочего давления достигается при $T=480-481^{\circ}\text{C}$, расходе сырья = 67–68 м³/ч, и сырье с преобладающим содержанием нафтенов ($\text{Пар}/(\text{Нафт}+\text{Аром})=0,81-0,84$, $\text{н-Пар}/\text{и-Пар}=0,68$).
4. Совершенствование каталитического риформинга бензинов путём ведения процесса в условиях оптимальной активности катализатора позволяет снизить коксообразование и увеличить выход риформата на 2–3 % мас. Состав углеводородного сырья при этом играет определяющую роль. При оптимальных параметрах работы установки при использовании сырья с содержанием в составе большего количества ароматических и нафтеных углеводородов выход увеличивается на 2–3 % мас.
5. Возможность получения высокого выхода продукта заданного качества, избегая повышенного кокообразования, определяется не только технологическими режимами работы установки, но и выбором подходящего Pt-катализатора. Моделирование замены зарубежного платино-рениевого контакта на катализатор ПР-81 показало, что средний выход увеличивается на 3 % мас., а суммарное количество кокса при этом ниже на 1–1,5 % мас.

Список сокращений и условных обозначений

НПЗ	—	нефтеперерабатывающий завод
ВСТ	—	водородсодержащий газ
ОЧИ	—	октановое число по исследовательскому методу
<i>n</i> -П	—	нормальные парафины
<i>изо</i> -П	—	изопарафины
Н-5	—	пятичленные нафтенy
Н-6	—	шестичленные нафтенy
НППУ	—	непредельные промежуточные продукты уплотнения
Аp	—	ароматические углеводороды
nC6	—	н — гексан
nC7	—	н — гептан
nC8	—	н — октан
nC9	—	н — нонан
nC10	—	н — декан
iC6	—	изо — гексан
iC7	—	изо — гептан
iC8	—	изо — октан
iC9	—	изо — нонан
iC10	—	изо — декан
ZP	—	циклопентан
MZP	—	метилциклопентан
DMZP	—	диметилциклопентан
ZG	—	циклогексан
MZG	—	метилциклогексан
C8H	—	циклооктан
C9H	—	циклононан
C10H	—	циклодекан
BENZ	—	бензол
TOLY	—	толуол
KSIL	—	ксилол
AP9	—	ароматические углеводороды C ₉
AP10	—	ароматические углеводороды C ₁₀

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина Р.И., Каталитический риформинг углеводородов / Р.И. Кузьмина, В.П. Севастьянов, Г.М. Сидоров, В.А. Корякин // – Саратов: Издательство СЮИ МВД России, 2010. – 252с.
2. Кузьмина, Р.И. Каталитические процессы нефтехимии / Р.И. Кузьмина, В.Т. Ливенцев, В.П. Севастьянов // Саратов: Изд-во СГУ, 2003 – 180 с.
3. Кузьмина, Р.И. Технология переработки нефти и газа / Р.И. Кузьмина, Е.В. Чудакова, Т.К. Ветрова и др. // Саратов: Изд-во Научная книга, 2004. – 254 с.
4. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учеб. Пособие для ВУЗов / С.А. Ахметов – Уфа: Изд. – «Гилем», 2002. – 672 с.
5. Ахметов, С.А., Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа: Учеб. Пособие / С.А. Ахметов, М.Х. Ишмияров, А.П. Верёвкин, Е.С. Докучаев, Ю.М. Малышев // Под ред. С.А. Ахметова. – М.: «Химия», 2005. – 736 с.
6. Капустин В.М. Технология производства автомобильных бензинов / В.М. Капустин – М.: Химия, 2015. – 256 с.: ил.
7. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти / П.Г. Баннов – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. – 625 с.
8. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: Учебное пособие для вузов / Р.З. Маргарил – Москва, 2010 – 280 с.
9. Кондрашева, Н. К., Абдульминев, К. Г. Процесс каталитического риформинга бензина: Учебное пособие / Н.К. Кондрашева, К.Г. Абдульминев – Уфа, 2006 – 160 с.
10. Полубоярцев Д.С. Выбор и оценка эффективности Pt-катализаторов процесса риформинга бензинов с применением моделирующей системы: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 02.00.13 / Полубоярцев Дмитрий Сергеевич – Томск, 2007 – 24 с.

11. Шарова Е.С. Повышение эффективности работы реакторного узла процесса риформинга бензинов с неподвижным зернистым слоем катализатора: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.17.08 / Шарова Екатерина Сергеевна – Томск, 2010. – 144 с.
12. Гынгазова М.С. Моделирование работы реакторов процесса риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора с учётом коксообразования: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.17.08: спец. 02.00.13 / Гынгазова Мария Сергеевна. — Томск, 2011. — 23 с. : ил.
13. Молотов К.В. Повышение эффективности работы реакторов риформинга большой единичной мощности с применением информационно-моделирующих комплексов: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.17.08 / Молотов Константин Владимирович – Томск, 2012.
14. Фалеев С.А. Оптимизация режимов процесса риформинга бензинов и направления потоков в реакторном блоке с учётом сбалансированности кислотной и металлической активности катализатора: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.17.08 / Фалеев Сергей Александрович – Томск, 2013. – 22 с. : ил.
15. Белоусова, Ю.С. Использование прямогонной бензиновой фракции в процессе производства высокооктанового автомобильного бензина / Ю.С. Белоусова, А.Е. Белоусов, А.И. Осадченко, Ю.П. Ясьян // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009 – №3 – С.10-13.
16. Chernyakova E.S. Heavy naphtha fractions 85-155°C recycling in the catalytic reforming industrial unit / E.S. Chernyakova, A.G. Koksharov, E.D. Ivanchina, I.V. Yakupova // Procedia Chemistry. – 2015 – Vol. 15. – P.378-383.
17. Технологический регламент установки каталитического риформинга с предварительной гидроочисткой Л-35-11/450К ООО «РН - КОМСОМОЛЬСКИЙ НПЗ». – 2006 г. – 379 с.

18. Технологический регламент ОАО «АНПЗ ВНК» комбинированной установки ЛК-6Ус секция 200 – каталитический риформинг с предварительной гидроочисткой. – 2015 г. – Том 1 – 233 с.
19. Технологический регламент ОАО «АНПЗ ВНК» комбинированной установки ЛК-6Ус секция 200 – каталитический риформинг с предварительной гидроочисткой. – 2015 г. – Том 2 – 229 с.
20. Rahimpour, M.R. Progress in catalytic naphtha reforming process: A review / M.R. Rahimpour, M. Jafari, D. Iranshahi // *Applied Energy*. – 2013 – P.79-93.
21. Иванчина, Э.Д. Сбережение ресурса работы катализатора на установке получения олефинов при работе на пониженном мольном соотношении водород/сырьё с использованием метода математического моделирования / Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, И.А. Козлов, А.Б. Андреев, В.В. Платонов, Е.В. Францина, И.А. Глик // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2015 – №5 – С.11–16.
22. Фалеев, С. А. Оптимизация подачи хлороводорода в реакторы риформинга на основе учёта коксонакопления на катализаторе / С.А. Фалеев, И.К. Занин, Э.Д. Иванчина, Е.С. Шарова, В.И. Продан // *Известия Томского политехнического университета*. – 2013 – Т. 322 – №3 – С.35-37.
23. Марышев, В.Б. Особенности водно-хлоридного баланса катализатора риформинга к концу срока его эксплуатации / В.Б. Марышев, В.Н. Можайко, В.И. Гурдин // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2004 – №1 – С.29-30.
24. Рабинович Г.Л. Выбор катализатора риформинга бензиновых фракций // Г.Л. Рабинович // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2011 – №11 – С.17-21.
25. Алиев Р.Р. «Катализаторы и процессы переработки нефти» - М: 2010. – С.398.
26. Шарова, Е.С. Исследование состава и свойств Pt-катализаторов промышленного процесса риформинга бензинов / Е.С. Шарова, С.А.

- Фалеев, Э.Д. Иванчина, Д.С. Полубоярцев, А.В. Кравцов // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. — 2012 — Т. 320, № 3: Химия. — С. 89-92.
27. Le-Goff, Р-У. Улучшение катализатора за счет повышения избирательности и стабильности / Р-У. Le-Goff, J. Lopez, J. Ross // Нефтегазовые технологии. — 2014 — №1 — С.90-95.
28. Марышев, В.Б. Современные отечественные катализаторы риформинга / В.Б. Марышев, Б.В. Красий // Нефтехимия. — 2007 — Т.47 — №4 — С.286-297.
29. Крачилов Д.К. Анализ показателей работы российских и зарубежных катализаторов риформинга на отечественных нефтеперерабатывающих заводах / Д.К. Крачилов, О.Б. Тишкина, А.И. Ёлшин, И.Е. Кузора, В.И. Гурдин // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2012 — №3 — С.3-11.
30. Плешакова Н.А. Опыт эксплуатации отечественных и зарубежных катализаторов риформинга на различных типах сырья / Н.А. Плешакова, Е.Н. Рохманько, И.В. Салмина, Н.Д. Черепкова, О.В. Бубнова, В.А. Тыщенко, К.Б. Рудяк // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2013 — №6 — С.21-25.
31. ООО «НПП Нефтехим» [Электронный ресурс]: — Режим доступа <http://www.nefthim.ru/>
32. Каталог катализаторов, адсорбентов, носителей, осушителей, цеолитов «АЗК и ОС». — Ангарск — 2011 — 68 с.
33. ЗАО «Промышленные катализаторы» [Электронный ресурс]: — Режим доступа <http://www.promcatalys.ru/>
34. НПФ «ОЛКАТ» [Электронный ресурс]: — Режим доступа <http://www.olkat.ru/>
35. Кирьянов, Д.И. История развития и современное состояние процесса каталитического риформинга в России. Опыт промышленного производства и эксплуатации новых катализаторов риформинга серии ПР / Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов, Д.В. Голинский, Е.А. Белопухов, Е.В.

- Затолюкина, И.Е. Удрас, А.С. Белый // Российский химический журнал. – 2018 – Т.62 – №1-2 – С.12-23.
36. Ливенцев, В.Т. Опыт эксплуатации установки риформинга ЛЧ-35-11/600 Саратовского НПЗ на катализаторе КР-108У в начальный период после загрузки катализаторов РБ-33У/РБ-44У / В.Т. Ливенцев, М.М. Аббасов, В.А. Карякин, П.В. Скворцов, А.Н. Красильников, В.Б. Марышев, И.И. Сорокин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003 – №11 – С.29-32.
37. Гурдин, В.И. Высокостабильный катализатор риформинга серии РБ в шариковой форме / В.И. Гурдин, М.В. Коваленко, Б.В. Красий, В.Н. Можайко, И.И. Сорокин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016 – №10 – С.11 – 14.
38. Смоликов, М.Д. Опыт промышленного производства и эксплуатации новых катализаторов риформинга ПР-81 И ШПР-81 / М.Д. Смоликов, Д.И. Кирьянов, К.В. Колмагоров, И.Е. Удрас, Е.В. Затолюкина, А.С. Белый // Катализ в промышленности. – 2013 – № 6 – С.36-41.
39. Белый, А.С. Анализ эффективности применения катализатора ПР-81А на установках риформинга НПЗ ПАО «НК «Роснефть» / А. С. Белый, Н. А. Плешакова и др. // Мир нефтепродуктов. – 2018 – № 6 – С.25-28.
40. Смоликов, М.Д. Опыт промышленной эксплуатации катализаторов риформинга серии ПР / М.Д. Смоликов, Д.И. Кирьянов, В.В. Пашков, Е.В. Затолюкина, А.С. Белый // Катализ в промышленности. – 2009 – №1 – С.42-47.
41. Луговской, А.И. Опыт эксплуатации полиметаллических катализаторов риформинга ПР-50 и ПР-51 / А.И. Луговской, П.М. Ващенко, С.А. Логинов, В.А. Сысоев, А.С. Белый, В.К. Дуплякин, Д.И. Кирьянов // Химия и технология топлив и масел. – 2000 – № 5 – С.27-29.
42. Полункин, Я.М. Опыт эксплуатации новых катализаторов в производстве современных бензинов в Рязанской нефтеперерабатывающей компании / Я.М. Полункин, М.Л. Аникеев, В.А. Ромашкин, С.А. Макеев, АЛ. Шакун,

- МЛ. Федоров, А.С. Белый // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. – 2007 – №5 – С.19-22.
43. Раскулов, Р.М. Опыт эксплуатации катализаторов риформинга производства ОАО «АЗК и ОС» на установке риформинга Л-35/11-1000 ОАО «АНХК» / Р.М. Раскулов, М.В. Коваленко, Н.А. Ёлшин, А.В. Куницын, С.А. Кирюхина // Мир нефтепродуктов. – 2015 – №6. – С.19 – 21.
44. Резниченко, И.Д. Опыт промышленной эксплуатации катализаторов риформинга производства ОАО "АЗК и ОС" / И.Д. Резниченко, М.И. Целютина, О.М. Посохова, А.П. Бочаров, В.Б. Марышев, Б.В. Красий // Катализ в промышленности. – 2009 – №1 – С.57-62.
45. <http://www.uop.com>
46. <http://www.axens.net>
47. Viswanadham, N. Effect of Re on product yields and deactivation patterns of naphtha reforming catalyst / N. Viswanadham, R. Kamble, A. Sharma, M. Kumar, A.K. Saxena // J Mol Catal A: Chem. – 2008 – 282 – P.74–79.
48. Крылов В.А. Влияние характера коксовых отложений на показатели работы платино-рениевого катализатора риформинга / В.А. Крылов, Ходяшев Н.Б., Подвинцев И.Б., Болотова Е.С., Чиркова Н.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013 – №5 – С.14-18.
49. Baghalha, M. Coke deposition mechanism on the pores of a commercial Pt–Re/c-Al₂O₃ naphtha reforming catalyst / M. Baghalha, M. Mohammadi, A. Ghorbanpour // Fuel Processing Technology – 2010 – 91 – P.714–722.
50. Rahimpour, M.R. Operability of an industrial catalytic naphtha reformer in the presence of catalyst deactivation / M.R. Rahimpour // Chemical Engineering & Technology – 2006 – 29(5) – P.616-624.
51. Ostrovskii, N.M. General equation for linear mechanisms of catalyst deactivation / N.M. Ostrovskii // Chemical Engineering Journal – 2006 – 120 – P.73–82.

52. Rodríguez, M.A. Detailed description of kinetic and reactor modeling for naphtha catalytic reforming / M.A. Rodríguez, J. Ancheyta // *Fuel*. – 2011 – 90 – P.3492–3508.
53. Островский Н. М. Кинетика дезактивации катализаторов: математические модели и их применение. – М.: Наука, 2001. – 334 с
54. Талышинский Р.М. Кинетические аспекты дезактивации катализаторов при длительной эксплуатации // *Химия и технология топлив и масел*. – 2006 – №1 – С.35–37.
55. Mazzieri, V.A. Role of Sn in Pt–Re–Sn/Al₂O₃–Cl catalysts for naphtha reforming / V.A. Mazzieri, J.M. Grau, C.R. Vera, J.C. Yori, J.M. Parera, C.L. Pieck // *Catalysis Today*. – 2005 – 107–108 – P.643–650.
56. Lapinski M. Высокий выход нефтепродуктов благодаря новым катализаторам / M. Lapinski, K.V. Bussche, S. Banerjee // *Нефтегазовые технологии*. – 2012 – №12 – С.40-43.
57. Gyngazova, M.S. Kinetic Model of the Catalytic Reforming of Gasolines in Moving-Bed Reactors / M.S. Gyngazova, E.D. Ivanchina, A.V. Kravtsov, M.V. Korolenko, D.D. Uvarkina // *Catalysis in Industry*. – 2010 – Vol. 2 – №4 – P.374–380.
58. Gyngazova, M.S. Reactor modeling and simulation of moving-bed catalytic reforming process / M.S. Gyngazova, A.V. Kravtsov, E.D. Ivanchina, M.V. Korolenko, N.V. Chekantsev // *Chemical Engineering Journal*. – 2011 – Vol. 176 – P.134-143.
59. Stijepovic, M.Z. Optimization approach for continuous catalytic regenerative reformer processes / M.Z. Stijepovic, P. Linke, M. Kijevcanin // *Energy Fuels*. – 2010 – 24 – P.1908–1916.
60. Hongjun Z., Mingliang S., Huixin W., Zeji L., Hongbo J. Modeling and simulation of moving bed reactor for catalytic naphtha reforming, *Petroleum Science and Technology*. – 2010 – 28 – P.667-676.
61. Gyngazova, M.S. Optimizing the Catalyst Circulation Ratio in a Reformer with a Moving Bed via a Combination of Real and Computational

- Experiments / M.S. Gyngazova, N.V. Chekantsev, E.D. Ivanchina // *Catalysis in Industry*. – 2012 – Vol. 4, Issue 4. – P. 284-291.
62. Кокшаров А.Г. Интенсификация процесса регенерации катализаторов риформинга в реакторах со стационарным и движущимся слоем / Иванчина Э.Д., Чернякова Е.С., Кокшаров А.Г., Фалеев С.А., Чузлов В.А., Пчелинцева И.В. // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2018 – №. 5. – С. 6-10.
63. <https://e-him.ru/>
64. Iranshahi, D. Enhancement of aromatic production in naphtha reforming process by simultaneous operation of isothermal and adiabatic reactors / D. Iranshahi, E. Pourazadi, K. Paymooni, M.R. Rahimpour // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011 – №36 – P.2076-2085.
65. Сафронов А.Н. Обзор нефтеперерабатывающей промышленности в России и за рубежом / А.Н. Сафронов // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2014 – №12 – С.8-14.
66. Iranshahi, D. A novel dynamic membrane reactor concept with radial-flow pattern for reacting material and axial-flow pattern for sweeping gas in catalytic naphtha reformers / D. Iranshahi, E. Pourazadi, K. Paymooni, M.R. Rahimpour // *AIChE Journal*. – 2011 – №25 – P.1230-1247.
67. Khosravanipour, M.A. A membrane catalytic bed concept for naphtha reforming in the presence of catalytic deactivation / M.A. Khosravanipour, M.R. Rahimpour // *Chemical Engineering and Processing. Process Intensification*. – 2009 – №45 – P.683-694.
68. Heinrich, S. Membrane assisted fluidized bed reactors: potentials and hurdles / S. Heinrich, S.A.R.K. Deshmukh, L. Morl, M. van Sint Annaland, J.A.M. Kuipers // *Chem Eng Sci*. – 2007 – №62 – P.416–436.
69. Rahimpour, M.R. Enhancement of hydrogen production in a novel fluidized bed membrane reactor for naphtha reforming / M.R. Rahimpour // *Int J Hydrogen Energy*. – 2009 – 34 – P.2235–2251.

70. Iranshahi, D. Utilizing DE optimization approach to boost hydrogen and octane number in a novel radial-flow assisted membrane naphtha reactor / D. Iranshahi, E. Pourazadi, K. Paymooni, M.R. Rahimpour // Chemical Engineering Science. – 2012 – №68 – P.236–249.
71. Iranshahi, D. A dynamic membrane reactor concept for naphtha reforming, considering radial-flow patterns for both sweeping gas and reacting materials / D. Iranshahi, E. Pourazadi, K. Paymooni, M.R. Rahimpour, A. Jahanmiri, B. Moghtaderi // Chemical Engineering Journal. – 2011 – №178 – P.264–275.
72. Щетинин В.С., Бариев Д.Б. Повышение эффективности распределения потока в реакторе каталитического риформинга // Современные наукоёмкие технологии. – 2013 – №11 – С.124 – 125.
73. Iranshahi, D. A comparison of two different flow types on performance of a thermally coupled recuperative reactor containing naphtha reforming process and hydrogenation of nitrobenzene / D. Iranshahi, E. Pourazadi, A.M. Bahmanpour, M.R. Rahimpour // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011 – 36 – P.3483–3495.
74. Iranshahi, D. Mathematical modeling of a multi-stage naphtha reforming process using novel thermally coupled recuperative reactors to enhance aromatic production / D. Iranshahi, A.M. Bahmanpour, E. Pourazadi, M.R. Rahimpour // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010 – №35 – P.1084–1093.
75. Rahimpour, M.R. A novel integrated, thermally coupled fluidized bed configuration for catalytic naphtha reforming to enhance aromatic and hydrogen productions in refineries / M.R. Rahimpour, D. Iranshahi, R. Vakili, E. Pourazadi, K. Paymooni // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011 – №36 – P.2979–2991.
76. Rahimpour, M.R. Enhancement of hydrogen production via coupling of MCH dehydrogenation reaction and methanol synthesis process by using thermally coupled heat exchanger reactor / M.R. Rahimpour, R. Vakili, E. Pourazadi,

- A.M. Bahmanpour, D. Iranshahi // International Journal of Hydrogen Energy.– 2011 – №36 – P.3371–3383.
77. Meidanshahi, V. Theoretical investigation of aromatics production enhancement in thermal coupling of naphtha reforming and hydrodealkylation of toluene / V. Meidanshahi, A.M. Bahmanpour, D. Iranshahi, M.R. Rahimpour // Chemical Engineering and Processing. Process Intensification. – 2011 – №50 – P.893–903.
78. Ёлшин, А.И. Реконструкция установки риформинга со снижением рабочего давления / А.И. Ёлшин, Ф.И. Сердюк, И.В. Куке, В.И. Гурдин, И.Д. Резниченко, Г.А. Ластовкин, Б.Б. Жарков, Ю.Л. Краев, С.В. Маковеев, А.Ю. Андреев // Химия и химическая технология. – 2001 – № 4 – С.16-17.
79. Белый А.С. Современное состояние, перспективы развития процесса и катализаторов риформинга бензиновых фракций нефти / А.С. Белый, Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов, И.Е. Удрас, Е.В. Затолокина // Нефть. Газ. Новации. – 2015 – №8 – С.36 – 41.
80. Ишмурзин, А.В. Особенности технологии и результаты модернизации процесса каталитического риформинга / А.В. Ишмурзин, А.Б. Дорошук, А.А. Яшин, В.Б. Марышев, А.И. Осадченко // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009 – 4 – С.35-37.
81. Моисеев, В.М. Совершенствование отечественной технологии риформинга / В.М. Моисеев, И.Е. Кузора, Э.А. Рыбаков, В.И. Гурдин, В.В. Гутер, В.Б. Марышев, В.Н. Можайко // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010 – №6 – С.12-14.
82. Капустин, В.М. Перспективы развития каталитических процессов нефтепереработки и повышения в них роли катализаторов / В.М. Капустин, Е.А. Чернышева // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» [Электронный ресурс]: тезисы докладов конгресса, 2–5 октября 2014, Самара / ИК СО РАН. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН – 2014 – Т.1 – С.31.

83. Л.Е. Злотников. Основные направления повышения эффективности действующих мощностей НПЗ России в настоящее время и до 2020 г. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004 – № 1 – С.4-9.
84. Марышев, В.Б. Опыт длительной промышленной эксплуатации цеолитсодержащих катализаторов риформинга / В.Б. Марышев, А.И. Осадченко, А.Е. Белоусов, А.Ю. Вышенцев, С.Л. Иванов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014 – №10 – С.29-32.
85. Муниров, Т.А. Исследование процесса ароматизации сырья риформинга на цеолитсодержащем катализаторе / Т.А. Муниров, А.Р. Давлетшин, А.Ф. Ахметов, Р.Р. Шириязданов, Ю.А., Хамзин, А.В. Ганцев, Д.М. Амангельдиев // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». – 2018.– №5 – С.58-77.
86. Белый, А.С. Современные технологии производства высокооктановых моторных топлив / А.С. Белый // Материалы Всероссийской научной молодежной школы – конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», Омск, 19-23 мая 2008 г. – С.10-11.
87. ГОСТ 32513-2013 Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2013, 12 с.
88. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы. – Томск: STT, 2000. – 192 с.
89. Слинько М.Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. – Новосибирск: ИК СО РАН, 2004. – 488 с.
90. Полещук, О.Х., Кижнер, Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул: Учебное пособие / О.Х. Полещук, Д.М. Кижнер – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 146 с.
91. Аликин, А.Г. Применение методов термического анализа для оценки эффективности работы платино-рениевого катализатора риформинга / А.Г. Аликин, Е.С. Ускова, Н.Б. Ходяшев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016 – №11. – с. 13 – 17.

92. Кравцов, А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование работы промышленных катализаторов процесса риформинга и изомеризации углеводородов бензиновой фракции: Учебное пособие / А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2010 – 129 с.
93. Padmavathi, G. Modelling and simulation of commercial catalytic naphtha reformers / G. Padmavathi, K.K Chaudhuri. // Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1997 – Vol.75 – P.930-938.
94. Ancheyta, J. Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2011. – P.313-368.
95. Stijepovic, M.Z. Development of a kinetic model for catalytic reforming of naphtha and parameter estimation using industrial plant data / M.Z. Stijepovic, A.V. Ostojic, I. Milenkovic, P. Linke // Energy Fuels. – 2009 – 23 – P.979–983.
96. Taskar, U. Modeling and optimization of a semiregenerative catalytic naphtha reformer / U. Taskar, J.B. Riggs. // AIChE Journal. – 1997 – 3(43) – P.740–753.
97. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. М.: СОЛОН-Пресс, 2005, 536 с.
98. Hou, W. Modeling, Simulation and Optimization of a whole industrial catalytic naphtha reforming process on Aspen Plus platform / W. Hou, H. Su, Y. Hu, J. Chu // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2006 – 14(5) – P.584–591.
99. Иванчина, Э.Д. Компьютерный анализ и тестирование Pt-катализаторов риформинга применительно к условиям нефтеперерабатывающих заводов / А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, С.А. Галушин, Д.С. Полубоярцев // Известия Томского политехнического университета. – 2004 – Т.307, №4 – С.104-108.
100. Shanying, H.U. Molecular modeling and optimization for catalytic reforming / H.U. Shanying, X.X. Zhu // Chemical Engineering Communications. – 2002 – 191 – P.500-512.

101. Шарова, Е.С. Тестирование Pt-катализаторов процесса риформинга бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы / Е. С. Шарова, Э.Д. Иванчина, А.В. Костенко, С.А. Фалеев // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. – 2008 – Т.312, №3: Химия. – С.38-42.
102. Дериглазов, В.В. Ресурсоэффективности применения компьютерных моделирующих систем для промышленного мониторинга работы установок каталитического риформинга бензинов / В.В. Дериглазов, Э.Д. Иванчина, С.А. Фалеев // Вестник науки Сибири. – 2012 – №1(2) – С.59 – 64.
103. Шарова, Е.С. Системный анализ и тестирование катализаторов риформинга бензинов с применением формально-кинетического подхода / Е.С. Шарова, Е.С. Климова, Д.С. Полубоярцев, А.В. Кравцов // Труды 9-го Петербургского международного форума ТЭК – г. Санкт-Петербург, 25-27 марта 2009 г. – г. Санкт-Петербург: Выставочное объединение «РЕСТЭК», 2009.
104. Иванчина, Э.Д. Оптимизация режимов работы катализаторов риформинга с использованием метода математического моделирования / Э.Д. Иванчина, Е.С. Шарова, А.Г. Кокшаров, С.А. Фалеев, А.И. Федюшин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014 – №10 – С.25–29.
105. Каракулов, А.Г. Мониторинг установки каталитического риформинга бензинов Ачинского НПЗ с использованием компьютерной моделирующей системы / А.Г. Каракулов, Е.С. Шарова, Э.Д. Иванчина, А.Я. Сваровский, Д.А. Кульбов // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. – 2013. — Т. 322, №3: Химия. – С.32-34.
106. Смольянова, Ю.А. Мониторинг установки каталитического риформинга Л-35-11/1000 / Ю.А. Смольянова, Э.Д. Иванчина, Н.В. Чеканцев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014 – №10 – С.33–36.
107. Dolganova, I.O. Development approach to modelling and optimization of non-stationary catalytic processes in oil refining and petrochemistry / I.O.

- Dolganova, I.M. Dolganov, E.N. Ivashkina, E.D. Ivanchina, R.R. Romanovsky // Polish Journal of Chemical Technology. – 2012 – V.14, №4 – P.22-29.
108. Koksharov, A.G. The way of increasing resource efficiency of naphtha reforming under conditions of catalyst acid and metal activity balance by mathematical modeling method / A.G. Koksharov, E.D. Ivanchina, S.A. Faleev, A.I. Fedyushkin // Procedia Engineering. – Vol. 113 – 2015 – P.1-7.
109. Yakupova I.V. Computer modelling system application for catalytic reforming unit work optimisation / E.D. Ivanchina, E.S. Chernyakova, A.A. Syskina, I.V. Yakupova // Procedia Chemistry. – 2014 – Vol. 10. – P.192-196.
110. Yakupova I.V. Mathematical modelling method application for optimisation of catalytic reforming process / E.D. Ivanchina, E.S. Chernyakova, I.V. Yakupova // Procedia Chemistry. – 2014 – Vol. 10. – P.197-202.
111. ASTM D5134–13(2017), Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphthas through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org.
112. ГОСТ 13380-81 Нефтепродукты. Метод определения микропримесей серы, 11 с.
113. ГОСТ 14920-79 Газ сухой. Метод определения компонентного состава, 7 с.
114. ГОСТ Р 52714-2007 Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии, с. 29.
115. ГОСТ Р ЕН ИСО 20846-2006 Нефтепродукты. Определение содержания серы методом ультрафиолетовой флуоресценции, с. 12.
116. Спейт, Джеймс Г. Анализ нефти. Справочник: перевод с англ. под ред. Л.Г. Нехамкиной, Е.А. Новикова – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 480с., ил.
117. Syed, A. Ali. Parametric study of catalytic reforming process / Syed A. Ali, Mohammed A. Siddiqui, Mohammed A. Ali. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2006 – 87(1) – P.199-206.

118. Ancheyta, J. Kinetic modeling of naphtha catalytic reforming reactions / J. Ancheyta, E. Villafuerte-Macias // *Energy Fuels*. – 2000 – 14 – P.1032-1037.
119. Lid, T. Data reconciliation and optimal operation of a catalytic naphtha reformer / T. Lid, S. Skogestad // *Journal of Process Control*. – 2008 – 18 – P.320–331.
120. А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина «Интеллектуальные системы в химической технологии и инженерном образовании»: Нефтехимические процессы на Pt-катализаторах / А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1996. – 200 с.
121. Салиху А. Закономерности превращения нафтен в условиях каталитического риформинга / А. Салиху, И.М. Колесников, С.И. Колесников // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2014 – №7 – С.20–23.
122. Подвинцев, И.Б. О синтезе тяжелых углеводородов как побочной реакции каталитического риформинга бензинов / И.Б. Подвинцев, Е.С. Болотова, И.Г. Конрад // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2014 – №9 – С.10–16.
123. Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. Химическая термодинамика органических соединений: перев. с англ. – М.: Мир, 1971. – 807 с.
124. Кравцов А.В., Мойзес О.Е., Ушева Н.В., Фёдоров А.Ф. «Математическое моделирование многокомпонентных химических процессов»: Учебное пособие. – Томск: изд. ТПУ, 1994. – 96 с.
125. А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, С.А. Галушин, Д.С. Полубоярцев Системный анализ и повышение эффективности нефтеперерабатывающих производств методом математического моделирования: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004 – 170 с.
126. Yakupova I.V. Performance prediction of the catalyst PR-81 at the production unit using mathematical modeling method / I.V. Yakupova, E.S. Chernyakova, E.D. Ivanchina, A.S. Beliy, M.D. Smolikov // *Procedia Engineering*. – 2015 – Vol. 113. – P.51-56.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ДЛЯ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализируемый продукт	Анализируемый показатель	Нормативный документ на метод испытания
Л-35-11/450К ОАО «НК «Роснефть» – Комсомольский НПЗ»		
Фракция – 85–160 ⁰ С Стабильный катализат	Углеводородный состав, % мас.	ASTM D 5134-13(2017) «Стандартный метод детального анализа лигроина вплоть до н-нонана с помощью капиллярной газовой хроматографии»
Фракция – 85–160 ⁰ С	Микропримеси серы, ppm	ГОСТ 13380-81 «Нефтепродукты. Метод определения микропримесей серы»
Циркуляционный ВСГ риформинга	Компонентный состав, в т. ч. содержание водорода, % об.	ГОСТ 14920-79 «Газ сухой. Метод определения компонентного состава»
	Влажность, ppm	Поточный влагомер
Секция 200 ЛК–6Ус ОАО «Ачинский НПЗ»		
Стабильный гидрогенизат Риформат колонны Нестабильный катализат	Углеводородный состав, % об.	ГОСТ Р 52714-2007 (метод Б) «Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии»
Стабильный гидрогенизат	Массовая доля серы, мг/кг	ГОСТ Р ЕН ИСО 20846-2006 «Нефтепродукты. Определение содержания серы методом ультрафиолетовой флуоресценции»
Циркуляционный ВСГ риформинга	Компонентный состав, в т. ч. содержание водорода, % об.	ГОСТ 14920-79 «Газ сухой. Метод определения компонентного состава»
	Влажность, ppm	Руководство по эксплуатации гигрометра

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРОВ

Таблица Б.1 – Результаты расчёта текущей активности катализатора PR-9 (при постоянном давлении P=1,6 МПа)

Дата отбора	05.08.14	19.08.14	26.08.14	09.09.14	16.09.14	23.09.14	18.11.14	20.01.15	17.02.15	24.02.15	04.03.15	10.03.15	17.03.15	07.04.15
Активность, отн. ед.	0,92	0,93	0,91	0,89	0,90	0,88	0,84	0,89	0,83	0,88	0,84	0,87	0,89	0,81
Переработанное сырьё, тыс. т	93,977	109,759	117,679	133,515	141,430	149,356	205,301	262,710	293,847	301,707	310,65	317,327	325,135	341,629
Число крекинга	1,4	1,5	1,6	1,6	1,6	1,8	1,9	1,8	1,8	1,8	1,9	1,8	2,0	1,6
Водород, %	86,3	89,4	88,5	86,8	87,8	86,9	87,8	88,5	88,0	88,0	88,4	87,2	87,9	86,7
Выход водорода, %	1,83	1,73	1,74	1,73	1,78	1,67	1,69	1,73	1,74	1,75	1,72	1,69	1,75	1,67
Температура входа, °С	475	475	475	475	476	476	478	478	480	480	481	481	481	482
Расход сырья, м ³ /ч	65,0	65,0	65,0	65,0	65,2	65,0	65,0	64,3	67,0	68,0	68,0	68,0	68,0	68,0
Пар/(Нафт+Аром) в сырьё	1,13	0,82	0,77	0,90	0,95	0,90	0,94	0,88	0,84	0,81	0,82	0,80	0,81	0,86
н-Пар/и-Пар в сырьё	0,74	0,66	0,75	0,70	0,72	0,67	0,66	0,68	0,68	0,68	0,69	0,69	0,68	0,69
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	1210,3	1170,5	1154,7	1166,3	1147,5	1185,4	1171,0	1189,8	1169,5	1162,6	1159,4	1170,4	1175,1	1193,4
Степень изомеризации	29	23	30	25	27	23	20	25	24	25	25	26	27	26
Степень ароматизации	20,57	16,49	15,73	17,90	19,00	17,62	17,98	16,27	15,05	15,13	14,40	14,42	14,24	14,01
Ароматика, % масс.	60,44	65,08	65,21	63,51	63,50	63,37	62,55	62,94	62,03	63,36	61,96	62,82	62,91	60,35
Кокс, % масс.	1,40	1,66	1,78	2,01	2,14	2,26	3,01	3,86	4,23	4,35	4,46	4,56	4,68	4,88
Октановое число о.ч.и.	94,1	95,6	95,6	94,7	95,0	94,8	95,0	92,0	93,8	94,0	93,3	93,7	94,0	92,9
Перепад температур, °С	67,9	68,1	68,8	67,8	67,8	67,3	67,5	66,3	69,3	67,8	68,0	67,0	67,6	66,3
Выход риформата, %масс.	83,86	86,04	85,70	85,35	84,97	85,48	85,21	85,67	86,57	86,31	86,83	86,49	86,30	86,66

Таблица Б.2 – Результаты расчёта текущей активности катализатора ПР-81 (при постоянном давлении P=1,6 МПа)

Дата отбора	20.01.15	17.02.15	24.02.15	04.03.15	10.03.15	17.03.15	07.04.15
Активность, отн. ед.	0,90	0,83	0,89	0,84	0,87	0,89	0,82
Переработанное сырьё, тыс. т	262,710	293,847	301,707	310,65	317,327	325,135	341,629
Число крекинга	1,8	1,8	1,8	1,9	1,8	2,0	1,6
Водород, %	88,5	88,0	88,0	88,4	87,2	87,9	86,7
Выход водорода, %	2,02	1,90	2,02	1,98	1,97	1,94	1,94
Температура входа, °С	478	480	480	481	481	481	482
Расход сырья, м ³ /ч	64,3	67	68	68	68	68	68
Пар/(Нафт+Аром) в сырьё	0,88	0,84	0,81	0,82	0,80	0,81	0,86
н-Пар/и-Пар в сырьё	0,68	0,68	0,68	0,69	0,69	0,68	0,69
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	1189,8	1169,5	1162,6	1159,4	1170,4	1175,1	1193,4
Степень изомеризации	28	28	28	28	29	30	29
Степень ароматизации	15,92	14,58	14,82	14,15	14,22	13,76	13,84
Ароматика, % масс.	63,13	61,66	63,55	62,16	63,17	62,77	60,66
Кокс, % масс.	2,85	3,13	3,22	3,30	3,38	3,47	3,63
Октановое число о.ч.и.	92,3	93,8	94,2	93,5	94,0	94,1	93,2
Перепад температур, °С	66,3	69,3	67,8	68,0	67,0	67,6	66,3
Выход риформата, %масс.	89,18	89,92	89,63	89,97	89,76	89,84	89,92

Таблица Б.3 – Результаты расчёта текущей активности катализатора R-98 в течение 6 цикла

Дата отбора	26.06.13	10.07.13	24.07.13	14.08.13	25.09.13	09.10.13	16.10.13	30.10.13	06.11.13	13.11.13	20.11.13	27.11.13	01.01.14	08.01.14
Активность	0,76	0,78	0,80	0,80	0,81	0,81	0,81	0,81	0,78	0,79	0,79	0,81	0,81	0,82
Перераб. сырьё тыс.т	40,964	81,267	123,833	166,253	294,336	337,826	382,264	426,351	448,716	471,449	494,179	516,278	608,087	631,511
Число крекинга	3,1	3,0	2,8	2,8	2,6	2,6	2,6	2,6	2,5	2,7	2,7	2,8	2,6	2,6
Водород, %	86,9	85,8	85,3	84,8	84,7	84,7	84,7	83,3	83,7	84,2	84,5	85,2	84,3	83,7
Выход водорода, %	1,98	2,06	2,12	2,11	2,20	2,16	2,2	2,18	2,10	2,09	2,10	2,13	2,20	2,19
Температура входа	491	493	495	494	494	494	495	495	495	495	495	496	497	498
Расход сырья м3/ч	153	164	170	169	170	176	177	175	178	181	181	176	187	187
Пар/(Нафт+Аром)	1,04	1,03	0,96	0,98	0,98	1,03	1,00	1,00	1,01	1,00	1,00	1,00	1,02	1,02
н-Пар/и-Пар сырьё	1,06	1,13	1,15	1,13	1,11	1,12	1,12	1,11	1,13	1,11	1,10	1,14	1,05	1,08
Кратн. цирк. м3/м3	1370,4	1259,3	1222,7	1234,0	1228,8	1161,0	1161,1	1172,7	1180,1	1136,8	1137,2	1191,4	1086,8	1091,8
Степень изомеризации	73	79	82	80	78	79	79	78	79	79	77	81	74	77
Степень ароматизации	23,74	25,49	25,30	26,49	25,83	26,05	26,09	27,41	25,87	25,41	25,19	26,28	24,87	26,42
Ароматика, %вес.	63,29	65,18	66,4	67,31	67,24	66,10	66,70	67,71	66,11	65,68	65,56	66,52	65,25	66,11
Кокс, %вес.	0,34	0,74	1,27	1,84	3,64	4,23	4,79	5,38	5,66	5,94	6,21	6,5	7,63	7,97
Октановое число о.ч.и.	95,7	96,7	97,0	97,9	97,8	97,2	97,6	98,2	97,4	96,9	96,8	97,1	96,1	96,6
Перепад температур	70,9	72,9	74,8	75,0	74,6	73,5	74,2	74,1	72,9	74,0	74,4	73,1	74,7	74,5
Выход риформата	81,64	81,69	81,93	81,45	81,66	81,90	81,97	81,38	81,84	82,12	82,13	81,70	82,52	81,93

Таблица Б.4 – Результаты расчёта оптимальной активности катализатора R-98 в течение 6 цикла

Дата отбора	26.06.13	10.07.13	24.07.13	14.08.13	25.09.13	09.10.13	16.10.13	30.10.13	06.11.13	13.11.13	20.11.13	27.11.13	01.01.14	08.01.14
Активность	0,86	0,84	0,84	0,80	0,82	0,84	0,83	0,81	0,81	0,85	0,85	0,85	0,90	0,89
Перераб. сырьё тыс.т	40,964	81,267	123,833	166,253	294,336	337,826	382,264	426,351	448,716	471,449	494,179	516,278	608,087	631,511
Число крекинга	3,1	3,0	2,8	2,8	2,6	2,6	2,6	2,6	2,5	2,7	2,7	2,8	2,6	2,6
Водород, %	86,9	85,8	85,3	84,8	84,7	84,7	84,7	83,3	83,7	84,2	84,5	85,2	84,3	83,7
Выход водорода, %	1,71	1,72	1,77	1,67	1,76	1,76	1,75	2,16	2,15	2,17	2,19	2,2	2,35	2,3
Температура входа	491	493	495	494	494	494	495	495	495	495	495	496	497	498
Расход сырья м3/ч	153	164	170	169	170	176	177	175	178	181	181	176	187	187
Пар/(Нафт+Аром)	1,04	1,03	0,96	0,98	0,98	1,03	1,00	1,00	1,01	1,00	1,00	1,00	1,02	1,02
н-Пар/и-Пар сырьё	1,06	1,13	1,15	1,13	1,11	1,12	1,12	1,11	1,13	1,11	1,10	1,14	1,05	1,08
Кратн. цирк. м3/м3	1370,4	1259,3	1222,7	1234,0	1228,8	1161,0	1161,1	1172,7	1180,1	1136,8	1137,2	1191,4	1086,8	1091,8
Степень изомеризации	69	73	76	72	70	72	72	78	80	79	78	82	74	77
Степень ароматизации	16,66	16,80	16,20	15,16	14,80	16,31	15,17	26,95	27,23	27,76	27,84	28,28	28,91	29,6
Ароматика, %вес.	56,53	56,73	57,51	56,19	56,37	56,49	55,85	67,27	67,41	67,94	68,10	68,45	69,17	69,2
Кокс, %вес.	0,16	0,32	0,50	0,65	1,14	1,28	1,44	5,97	6,28	6,64	7,00	7,36	9,06	9,51
Октановое число о.ч.и.	92,0	92,0	92,0	92,0	92,0	92,0	92,0	92,0	92,0	92,0	92,0	92,0	92,0	92,0
Перепад температур	70,9	72,9	74,8	75,0	74,6	73,5	74,2	74,1	72,9	74,0	74,4	73,1	74,7	74,5
Выход риформата	83,97	84,5	84,84	85,13	85,14	84,96	85,35	85,22	85,10	85,08	84,94	84,77	84,87	84,7

Таблица Б.5 – Результаты расчёта текущей активности композиции катализаторов РБ-33У/РБ-44У марки III в течение 1 цикла

Дата отбора	16.11.14	19.11.14	17.12.14	31.12.14	27.01.15	18.02.15	11.03.15	08.04.15	21.04.15	06.05.15	27.05.15	17.06.15	01.07.15	26.08.15	16.09.15
Активность, отн. ед.	1,16	0,95	0,99	1,01	0,77	0,97	1,04	1,08	1,13	0,88	1,04	1,03	1,01	0,95	0,94
Переработанное сырьё, тыс. т	4,523	11,311	74,665	105,181	164,081	213,926	264,611	332,292	362,745	398,261	447,366	490,83	523,467	583,286	711,275
Температура входа, °С	473	481	486	487	486	489	484	478	461	477	477	475	477	481	485
Расход сырья, м ³ /ч	118	126	129	130	130	141	152	144	126	138	138	135	140	146	141
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	1272,1	1245,5	1143,9	1123,8	1406,6	1416,5	1180,7	1278	1379,8	1359,8	1262,9	1250,6	1188,7	1153,4	1321,6
Степень изомеризации	67	54	68	63	60	65	67	67	68	54	68	68	66	67	67
Степень ароматизации	17,46	15,76	17,76	17,72	11,84	18,4	17,58	17,55	17,2	15,83	17,57	17,86	16,15	17,47	17,61
Ароматика, % масс.	65,56	62,5	65,8	66,36	60,26	66,67	65,47	65,17	65,82	62,53	65,13	65,84	64,25	65,13	65,11
Перепад температур, °С	67,0	70,2	77,2	78,5	67,9	66,2	66,0	60,3	47,9	56,0	57,1	52,4	52,4	37,6	24,4
Выход водорода, %	2,68	2,55	2,68	2,74	2,39	2,69	2,66	2,59	2,70	2,60	2,65	2,67	2,65	2,60	2,64
Число крекинга	2,2	1,7	2,3	2,7	2,5	2,5	2,7	2,4	2,3	2,5	2,5	2,7	2,6	3,1	4,3
Кокс, % масс.	0,03	0,06	0,51	0,75	1,12	1,57	1,98	2,52	2,74	2,89	3,28	3,61	3,85	4,28	5,28
Выход риформата, % масс.	89,91	90,02	89,9	89,79	90,82	89,45	89,99	89,76	89,9	90,36	89,86	89,90	90,10	89,98	89,71
Водород, %	91,0	88,9	86,0	84,6	82,5	81,5	81,8	82,6	79,1	80,5	81,0	79,3	79,9	68,3	64,6
Пар/(Нафт+Аром) в сырье	0,87	0,93	0,86	0,85	0,85	0,86	0,87	0,87	0,85	0,93	0,88	0,86	0,87	0,87	0,88
н-Пар/и-Пар в сырье	1,05	1,04	1,07	1,01	1,01	1,04	1,05	1,07	1,06	1,04	1,06	1,07	1,04	1,07	1,06
Октановое число о.ч.и.	91,7	88,9	92	91,8	89	92,5	91,6	91,7	91,8	88,9	91,4	92	90,9	91,7	91,3

Таблица Б.6 – Результаты расчёта оптимальной активности композиции катализаторов РБ-33У/РБ-44У марки Ш в течение 1 цикла

[illegible]

Таблица Б.7 – Результаты расчёта текущей активности композиции катализаторов РБ-33У/РБ-44У марки III в течение 2 цикла

Дата отбора	07.11.15	02.12.15	27.01.16	17.02.16	02.03.16	20.04.16	18.05.16	06.07.16	04.08.16	17.08.16	07.09.16	12.10.16	23.11.16	07.12.16	25.01.17
Активность, отн. ед.	1,21	1,23	1,05	1,07	1,27	1,17	1,20	1,19	1,20	1,21	1,20	1,18	1,16	1,19	1,02
Переработанное сырьё, тыс. т	6,755	69,539	206,217	258,112	293,573	439,653	509,283	635,520	710,641	740,714	794,663	879,413	983,307	1017,677	1138,174
Температура входа, °С	468	472	472	470	472	470	472	475	475	475	474	475	475	475	474
Расход сырья, м ³ /ч	127	144	151	144	152	139	147	150	149	156	150	150	145	147	139
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	1424,6	1294,1	1266,3	1340,5	1286,5	1448,7	1265,8	1232,9	1209,5	1163,0	1214,9	1222,8	1261,2	1205,1	1320,1
Степень изомеризации	67	66	60	60	64	65	67	68	68	68	68	66	67	64	55
Степень ароматизации	16,27	17,59	11,73	11,61	17,68	17,12	17,54	18,41	17,21	17,91	17,48	16,24	16,23	13,77	15,74
Ароматика, % масс.	64,10	66,22	60,18	60,09	66,34	65,18	65,55	65,58	65,85	66,07	65,03	64,35	64,3	62,74	62,48
Перепад температур, °С	55,6	61,6	63,0	60,3	62,2	59,0	64,0	65,8	66,8	66,8	65,2	65,4	64,9	65,4	63,9
Выход водорода, %	2,67	2,77	2,46	2,45	2,80	2,70	2,73	2,72	2,75	2,69	2,66	2,67	2,64	2,71	2,60
Число крекинга	2,3	3,5	2,8	3,6	3,2	2,7	2,6	2,3	2,2	2,0	2,2	2,6	2,6	2,6	2,4
Кокс, % масс.	0,04	0,58	1,16	1,37	1,68	2,83	3,31	4,33	5,00	5,26	5,72	6,37	7,15	7,42	7,95
Выход риформата, % масс.	89,95	89,78	91,14	91,11	89,91	89,68	89,87	89,8	90,05	90,04	89,99	90,25	90,2	90,64	90,54
Водород, %	90,9	87,2	86,7	86,5	87,1	86,8	88,1	86,6	87,9	88,0	80,0	88,2	86,9	89,4	88,3
Пар/(Нафт+Аром) в сырьё	0,88	0,85	0,85	0,85	0,85	0,87	0,87	0,90	0,85	0,86	0,88	0,87	0,87	0,88	0,93
н-Пар/и-Пар в сырьё	1,06	1,04	1,01	1,01	1,01	1,04	1,05	1,07	1,06	1,07	1,06	1,04	1,05	1,00	1,04
Октановое число о.ч.и.	90,8	92,2	89,0	88,9	91,8	91,4	91,7	91,9	91,8	92,2	91,4	91,1	91,1	90,8	89,0

Таблица Б.8 – Результаты расчёта оптимальной активности композиции катализаторов РБ-33У/РБ-44У марки Ш в течение 2 цикла

[illegible]