

На правах рукописи



ШАРОВА ЕКАТЕРИНА СЕРГЕЕВНА

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ РЕАКТОРНОГО УЗЛА
ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ С НЕПОДВИЖНЫМ
ЗЕРНИСТЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2010

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальном исследовательском Томском политехническом университете»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Иванчина Эмилия Дмитриевна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор

Сваровский Александр Яковлевич

доктор технических наук,
доцент

Асламова Вера Сергеевна

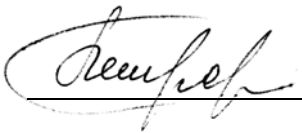
Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, г. Омск

Защита диссертации состоится «16» ноября 2010 г. в 14-00 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальном исследовательском Томском политехническом университете» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национального исследовательского Томского политехнического университета».

Автореферат разослан «15» октября 2010 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций
доцент, к.т.н.

 Петровская Т.С.

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

Каталитический риформинг является одним из основных процессов нефтеперерабатывающих производств. Эффективность этого процесса определяющим образом зависит от стабильности и активности работы применяемых катализаторов. Внедрение современных полиметаллических катализаторов третьего поколения обеспечило возможность производства высокооктановых бензинов и более чем в два раза продлило межрегенерационный цикл. Но одновременно повысились требования к подбору этих катализаторов. Оценка эксплуатационных свойств работы Pt-контактов в настоящее время осуществляется с применением лабораторных исследований без учета реакционной способности углеводородов перерабатываемого сырья и не обеспечивает в полной мере достоверных результатов, позволяющих прогнозировать качество получаемого продукта и работу реактора при его эксплуатации на различных типах сырья и технологических режимах.

Ранее на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики была разработана модель для подбора катализаторов и оптимизации реактора, в которой в качестве критерия эффективности использовались октанотонны. Дальнейшие исследования, выполненные в рамках этой работы, показали, что в условиях процесса риформинга интенсивно протекает процесс образования кокса, как побочного продукта. Таким образом, критерий при подборе катализатора должен учитывать нестационарность протекания процесса в реакторе с радиальным вводом сырья в неподвижный зернистый слой.

Работа выполнена в рамках основных направлений научной деятельности ТПУ по теме «Научные основы, моделирование и оптимизация технологий переработки горючих ископаемых».

Цель и задачи работы.

Целью работы является разработка способа повышения эффективности работы реакторного узла процесса риформинга бензинов подбором катализатора с учетом степени использования неподвижного зернистого слоя в аппарате с радиальным вводом сырья и нестационарной кинетики протекания реакций.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

- оценить эффективность работы реакторов процесса риформинга бензинов на действующих установках с учетом нестационарности протекания химических реакций;
- разработать математическую модель процесса, которая учитывает степень использования неподвижного зернистого слоя катализатора в реакторе;
- определить текущую и оптимальную активность катализаторов для различных промышленных установок;
- разработать единый критерий эффективности для подбора катализаторов при оптимизации работы реактора с учетом дезактивации неподвижного зернистого слоя в процессе коксообразования на активной поверхности гранул.

Научная новизна.

- показана необходимость проведения процесса риформинга в оптимальной области, соответствующей термодинамическому равновесию реакционной системы, когда наблюдается равенство скоростей образования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения, так как при этом длительность сырьевого цикла может быть увеличена на 20 – 30 % в зависимости от технологического режима и состава перерабатываемого сырья на промышленной установке;
- предложен критерий эффективности, который определяется по отклонению текущих показателей работы промышленного реактора процесса риформинга от оптимальных и обеспечивает выход продукта 83-88,5 % мас., что в свою очередь влияет на отклонение текущих показателей от равновесных на 1-4 % мас.;
- установлено, что влияние внутридиффузионных осложнений на степень дезактивации в реакторах с радиальным вводом сырья определяется единым критерием эффективности, так как отклонение текущих показателей работы от оптимальных для разных марок катализаторов при фиксированных условиях работы промышленного реактора различно и может составлять от 0,06 до 0,30 условных единиц, а по темпу коксонакопления – от 2,65 % мас. для катализатора ПР-71 до 3,4 % мас. для катализатора RU-125;
- установлено, что учет степени использования неподвижного зернистого слоя катализатора в реакторе и протекающих реакций коксообразования при моделировании нестационарного процесса риформинга бензинов дает возможность осуществлять подбор катализаторов для промышленных реакторов с радиальным вводом сырья с целью повышения эффективности их работы и выбрать оптимальную конструкцию реакторного узла учетом влияния структуры потока на предложенный критерий эффективности.

Практическая ценность.

- на основе предложенного метода оптимизации реактора создана моделирующая система для анализа, контроля и прогнозирования эффективности работы реактора, имеющая многофункциональное применение: обоснование решения о подборе и замене катализатора, корректировка технологических режимов реактора, оптимизация конструкции реакторного блока;
- с использованием моделирующей системы определен предел допустимого отклонения от равновесного показателя для реакторов с радиальным вводом сырья. Интервал отклонений текущей активности от оптимальной может составлять от 0,06 до 0,30 условных единиц в зависимости от температуры, давления и углеводородного состава перерабатываемого сырья;
- выполнена сравнительная оценка применимости катализаторов по предложенному единому критерию эффективности работы реактора, который отражает отклонение текущей активности от оптимальной;
- выполненные с использованием моделирующей системы расчеты подтвердили, что для более глубокого превращения сырья на установках риформинга необходима смена направления газосырьевого потока на противоположное. В условиях систематической корректировки технологического режима на установке при изменении углеводородного состава сырья с использованием моделирующей системы наблюдается наиболее полная реализация

потенциала катализатора. В этом случае отклонение текущей активности катализатора от равновесной наименьшее.

- теоретически обоснован и подтвержден на практике единый технологический критерий эффективности работы реакторов риформинга – отклонение от оптимальной активности. Показано, что длительность межрегенерационного цикла напрямую зависит от величины отклонения.

На защиту выносятся:

- результаты исследований по оценке эффективности подбора катализаторов в реакторах процесса риформинга бензинов на действующих производствах;
- способ реализации потенциала и свойств катализаторов в зависимости от гидродинамических режимов в реакторе радиального типа и технологических условий;
- способ учета дезактивации по отклонению текущей активности от оптимальной для различных промышленных установок;
- единый критерий оценки состояния катализаторов в период эксплуатации в реакторах промышленных установок получения бензинов и ароматических углеводородов;
- результаты практического применения разработанного способа оценки эффективности использования катализаторов различных марок.
- компьютерная моделирующая система для расчета и оптимизации работы реакторов, которая содержит кинетические параметры, оцененные по результатам их промышленных пробегов.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (г. Новосибирск, 2007), университетской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 100-летию со дня рождения Никитина Н.В. «Знания, умения, навыки – путь к созданию новых инженерных решений» (г. Томск, 2007), XIV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2008), Петербургском Международном Форуме ТЭК (г. Санкт-Петербург, 2008, 2009, 2010), XI Международной научно-практической конференции «Химия XXI век: Новые продукты новые технологии» (г. Кемерово, 2008), Международной научно-практической конференции «Нефтепереработка – 2008» в рамках XVI Международной специализированной выставки «Газ. Нефть. Технологии – 2008» (г. Уфа, 2008), V Российской конференции с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов» (г. Туапсе, 2008), Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2008, 2009, 2010), II Научно-практической конференции «Математическое моделирование и компьютерные технологии в разработке месторождений» (г. Уфа, 2009), межрегиональной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития минерально-сырьевой базы и предприятий ТЭК Сибири», (г. Томск, 2009), Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка» (г. Уфа, 2009, 2010).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 работ, в том числе 6 в журналах из списка ВАК, получено 2 свидетельства об официальной регистрации программы для ЭВМ, имеется 2 акта о внедрении.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 41 рисунок, 22 таблицы, библиография включает 97 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи исследования, раскрыты научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе рассмотрены опубликованные данные о теоретических основах и практическом использовании процесса риформинга, его закономерностях, свойствах применяемых катализаторов и особенностях исследования причин их дезактивации. Выполнен анализ сложившейся на производствах системы подбора катализаторов.

Увеличение темпов роста нефтеперерабатывающей промышленности и, как следствие, катализаторной отрасли обуславливают конкурентный спрос на выбор того или иного катализатора. Выполненные в диссертационной работе исследования показали, что выбор того или иного катализатора зависит от углеводородного состава сырья, конструкции реакторного блока (направление движения газосырьевого потока) и специфики технологии конкретного завода.

Тестирование и эксплуатацию платинорениевых катализаторов в данном случае необходимо считать системной многоуровневой задачей, решение которой наиболее эффективно методом математического моделирования. Для этого необходимо использование единого многофункционального критерия, который отражает реакционную способность углеводородов, одновременно протекающие и взаимно влияющие друг на друга дезактивирующие катализатор физико-химические процессы старения, отравления и коксообразования. Дальнейшее повышение активности и селективности катализатора возможно за счет приближения к условиям, близким к термодинамическому равновесию.

Во второй главе решается проблема оценки текущего состояния катализатора в промышленных реакторах. Инструментальные методы тестирования устанавливают текстуру катализаторов и объемные свойства их компонентов, они дают теоретическую информацию о структуре поверхности и строении активных центров и не позволяют представить динамику изменения полной картины, поскольку не содержат данных о механизмах и скоростях превращения углеводородов на поверхности контакта. Для исследования физико-химических закономерностей необходимо использовать кинетические методы, которые позволяют обосновать механизм превращения углеводородов в процессе риформинга, оценить активность и стабильность работы катализатора в реальных условиях. Полная же картина о процессе достигается только при комплексном рассмотрении результатов исследований инструментальными и кинетическими методами.

Анализ опубликованных сведений об эффективности практического использования реакторов процесса риформинга бензинов, закономерностях протекания целевых и побочных реакций позволяет констатировать объективную

необходимость всестороннего обследования каждой отдельно взятой производственной ситуации.

Объекты исследований в данной работе – ОАО «Ачинский НПЗ Восточной нефтяной компании», ООО «КИНЕФ», ООО «РН – Комсомольский НПЗ», ОАО «Саратовский НПЗ», ОАО «Новокуйбышевский НПЗ».

Исследования показали, что в реакторе протекают реакции дегидрирования шестичленных нафтенов, дегидроизомеризации пятичленных нафтенов и дегидроциклизация парафинов, а также реакции изомеризации, раскрытия кольца, деалкилирования, гидрокрекинга и гидрогенолиза, которые протекают на кислотных и металлических центрах. Учет протекающих целевых и побочных реакций в результате коксообразования на активной поверхности дает возможность моделировать нестационарный процесс риформинга бензинов при подборе катализаторов для реакторов с радиальным вводом сырья в неподвижный зернистый слой.

Для подтверждения возможности протекания перечисленных реакций был выполнен термодинамический анализ. В таблице 1 приведены значения энергии Гиббса и константы равновесия основных реакций процесса риформинга бензинов.

Таблица 1

Основные термодинамические параметры процесса (при $T=753\text{ K}$, $P=1,6\text{ МПа}$)

№	Реакция	Энергия Гиббса, кДж/моль	Константа равновесия (K_p)
1	Гидрокрекинг нормальных парафинов;	-50,96	$2,125 \cdot 10^3$
2	Изомеризация нормальных парафинов;	-1,42	1,238
3	Изомеризация изо-парафинов;	-3,72	1,749
4	Дегидроциклизация нормальных парафинов ($n\text{-П} \rightarrow \text{Н-6}$);	-5,36	2,239
5	Гидрокрекинг изо-парафинов;	-60,83	$9,374 \cdot 10^3$
6	Дегидроциклизация изо-парафинов ($i\text{-П} \rightarrow \text{Н-6}$);	-4,98	2,114
7	Гидрокрекинг нафтен-5 ($\text{Н-5} \rightarrow i\text{-П}$);	-3,51	1,695
8	Изомеризация нафтен-6 ($\text{Н-6} \rightarrow \text{Н-5}$);	-2,13	1,377
9	Дегидрирование нафтен-6;	-97,53	$23,350 \cdot 10^5$
10	Гидрирование ароматических углеводородов;	66,90	$4,283 \cdot 10^{-5}$
11	Дегидроциклизация нормальных парафинов ($n\text{-П} \rightarrow \text{Н-5}$);	-4,85	2,073
12	Дегидроциклизация изо-парафинов ($i\text{-П} \rightarrow \text{Н-5}$);	-7,32	3,006
13	Изомеризация нафтен-5;	-17,69	14,292
14	Гидрокрекинг нафтен-5 ($\text{Н-5} \rightarrow n\text{-П}$);	-10,84	5,103
15	Коксообразование ($\text{Ар} \rightarrow \text{НППУ}$)	-6,67	2,726
16	Коксообразование ($\text{Н-5} \rightarrow \text{НППУ}$)	-19,38	18,426
17	Коксообразование ($\text{НППУ} \rightarrow \text{Кокс}$)	-1,47	1,247
18	Гидрирование ($\text{НППУ} \rightarrow \text{Ар}$)	-12,4	6,452
19	Гидрирование ($\text{НППУ} \rightarrow \text{Н-5}$)	-54,30	$3,512 \cdot 10^3$

Показано, что при термобарических условиях проведения промышленного процесса практически все рассматриваемые реакции с термодинамической точки зрения осуществимы.

Поскольку в сырье процесса риформинга прямогонных бензинов содержатся

углеводороды состава от C_4 до C_{12} , то рассмотрение на детальном уровне всех реакций риформинга практически неосуществимо. При построении кинетической модели процесса превращения смесей сложного состава была использована группировка углеводородов по их принадлежностям к определенным гомологическим рядам. Но очевидно, что любое сокращение механизма превращения углеводородов при моделировании должно производиться с учетом реакционной способности компонентов смеси.

Для сырья процесса риформинга бензинов, содержащего большое количество углеводородов различных гомологических групп, при построении математической модели наиболее работоспособным является принцип объединения в группы на основе близости их реакционной способности, выражаемой величиной детонационной стойкости. Так в группу изо- C_7 объединены диметилпенганы, триметилбутаны, метилгексаны, которые содержатся в сырье и продуктах в значительных количествах. Группа C_8 содержит диметилгексаны и метилгептаны и т. д. Однако концентрации каждого из перечисленных веществ при построении модели учитываются индивидуально.

Для количественного описания скоростей протекания реакций механизм необходимо формализовать – выбрать список основных компонентов и реакций. С физико-химической точки зрения объединению должны подлежать вещества и реакции с подобными, с точки зрения кинетики, свойствами. С математической точки зрения формализованный механизм должен включать реакции, для которых возможна количественная оценка кинетических и термодинамических параметров.

Так, механизм реакции дегидрирования циклогексана и его гомологов, приводящие к образованию ароматических углеводородов, включает лимитирующую стадию последовательного отщепления атомов водорода с образованием адсорбированного циклогексена. Количественно оценить параметры этих стадий затруднительно, так как невозможно измерить концентрацию промежуточного продукта в силу его высокой реакционной способности в образовании бензола, причем скорость этой реакции на порядок превышает скорость первой стадии. В конечном итоге, брутто-реакцию в формализованном механизме можно записать как реакцию дегидрирования циклогексана и его гомологов в ароматические. Все остальные стадии риформинга также подвергаются формализации. Реакции изомеризации, дегидроциклизации и гидрокрекинга протекают по бифункциональному механизму через образование олефиновых углеводородов как промежуточных продуктов, которые в агрегированной схеме превращения не рассматриваются.

Таким образом, формализованная схема механизма превращения сложных углеводородов, характеризующихся непостоянством состава сырья, представлена на рисунке 1, где углеводороды до C_6 - C_7 рассчитываются отдельно, что обусловлено различием их детонационной стойкости. Такая схема механизма превращения углеводородов инвариантна составу сырья и правильно отражает последствия его изменения.

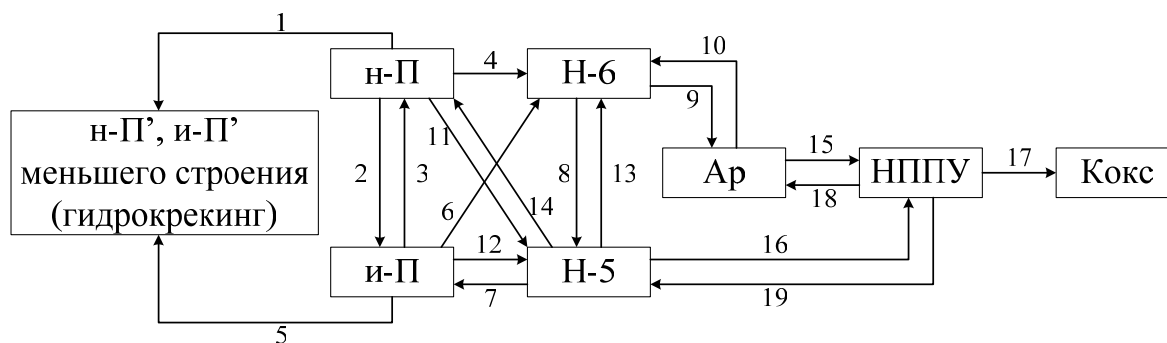


Рисунок 1 – Формализованная схема механизма превращений углеводородов с учетом нестационарности процесса риформинга: н-П, и-П – парафины нормального и изо- строения; Н-5, Н-6 – нафтенy пятичленные и шестичленные соответственно; Ар – ароматические углеводороды; НППУ – неопредельные промежуточные продукты уплотнения

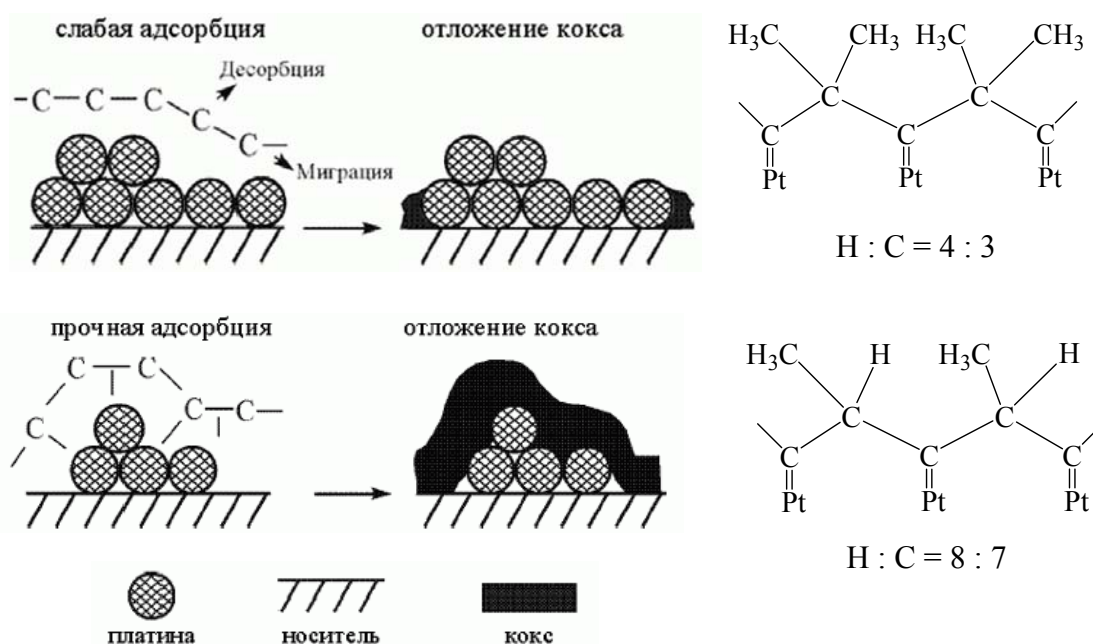


Рисунок 2 – Механизм коксообразования на поверхности Pt-контакта

При рассмотрении механизма накопления кокса (рис. 2) было выявлено, что происходит уменьшение числа активных центров. Углеводороды адсорбируются на поверхности катализатора, образуя поверхностные соединения с высоким содержанием водорода – обратимый кокс, где отношение $\text{H}:\text{C}=4:3$. Эти соединения прочно удерживаются на поверхности, но находятся в квазиравновесии с газовой реакционной средой. Если равновесие нарушается, то образуются соединения с низким содержанием водорода, связанные с металлом, которые необратимо адсорбируются на поверхности катализатора – графитный кокс ($\text{H}:\text{C}=8:7$).

Следовательно, необходимо проводить процесс в оптимальной области, соответствующей термодинамическому равновесию реакционной системы. В этом случае наблюдается равенство скоростей образования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения (рис. 3).

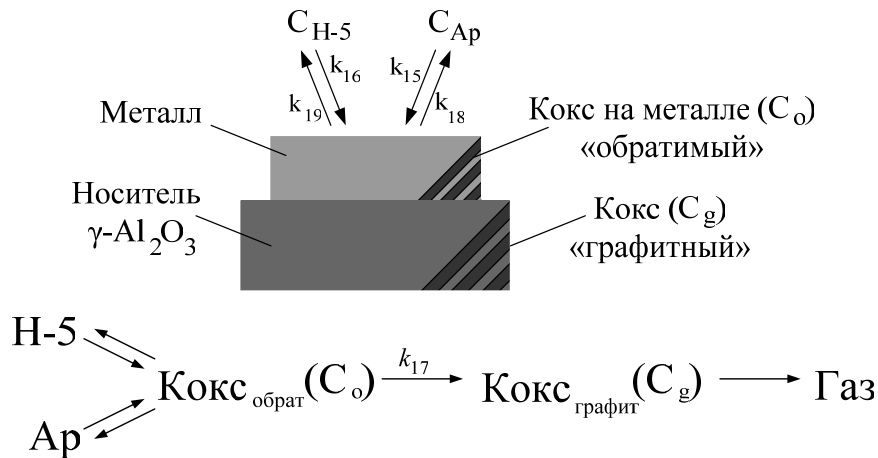


Рисунок 3 – Условная схема коксообразования (C_{H-5} – концентрация пятичленных нафтен (циклопентаны), C_{Ap} – концентрация нафтен, Н-5 – пятичленные нафтен (циклопентаны), Ар – ароматические углеводороды, C_o – «обратимый» кокс (НППУ), C_g – графитизированный кокс)

Кинетическая модель образования и гидрирования кокса представлена системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dC_o}{d\tau} = k_{16} \cdot C_{H-5} + k_{15} \cdot C_{Ap} - k_{19} \cdot C_o \cdot C_{H_2} - k_{18} \cdot C_o \cdot C_{H_2};$$

$$\frac{dC_g}{d\tau} = k_{17} \cdot C_o;$$

$$\text{при } \tau = 0 \quad C_i = C_{i0}.$$

С учетом нестационарности процесса риформинга активность катализатора может быть представлена следующим образом:

$$A = \frac{k}{k_0},$$

где k и k_0 – константы скоростей целевой реакции на дезактивированном и свежем катализаторе, A – активность катализатора.

Поддержание стационарного состояния в течение длительного времени при протекании реакций в неравновесных условиях дезактивации может быть осуществлено регулированием параметров состояния (температура и время контакта). Снижение активности представляет разность активностей реального и «свежего» катализатора. При этом текущая активность (A) определяется по изменению скорости протекания химических реакций:

$$A = W_0 - W_k (1 - \alpha),$$

где W_k , W_0 – скорость химической реакции с катализатором и без катализатора соответственно, моль/см³·с; α – доля свободного объема, занятого катализатором и недоступного для реагирующей смеси.

Выполненные исследования показали, что динамика изменения активности катализатора риформинга определяющим образом зависит от углеводородного состава сырья, октанового числа продукта, соотношения H_2 /сырье и давления. Влияние этих факторов является неоднозначным и взаимосвязанным. Возникла необходимость учета интегрального показателя дезактивации.

По своей сущности активность симбатна скорости целевых реакций и может быть выражена количеством целевого продукта в единицу времени. При этом необходимо

указать условия ее определения, что очень важно при сравнении катализаторов.

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

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

Текущая активность катализатора определяется W , которая рассчитывается по данным хроматографического анализа сырья и продукта при заданных технологических условиях (температура, давление, активность).

Данная работа является продолжением предыдущих работ, где были рассмотрены методы подбора катализаторов без учета их дезактивации. Здесь эта проблема рассматривается в динамике с учетом нестационарности протекания промышленно процесса.

Выполненные исследования показали, что одним из определяющих факторов, влияющих на процесс, является степень использования внутренней поверхности зерна катализатора, которая генетически связана с нестационарностью процесса, так как при подборе катализаторов различных марок именно структурные характеристики Pt-контакта в значительной степени влияют на основные показатели его работы (активность, селективность и стабильность).

Учет степени использования внутренней поверхности осуществляется по фактору эффективности η , который характеризует гидродинамический режим протекания реакции внутри зерна катализатора и определяется через модуль Тиле:

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \frac{r_1}{r_2} \cdot \sqrt{\frac{k_1 \cdot D_{\text{эф}2}}{k_2 \cdot D_{\text{эф}1}}}, \quad \eta = \frac{1}{\varphi} \left(\text{cth}(\varphi) - \frac{1}{\varphi} \right).$$

Так как транспорт реагентов внутрь пор катализатора, а продуктов из пор может осуществляться потоками вследствие разности давлений (конвекционный) и концентраций (диффузионный), а роль конвекционного потока обычно незначительна, то для процессов, удовлетворяющих закону Фика характерна кнудсеновская диффузия (связанная с соударением молекул со стенками узких пор), и хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений $D_{\text{эф}}$ получается при использовании следующей формулы:

$$D_{\text{эф}} = \frac{D_K \theta}{\delta} = \frac{8\theta^2}{3 \cdot \delta \cdot S_{\text{уд}} \cdot \rho} \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}},$$

где D_K – коэффициент кнудсеновской диффузии, м²/с; θ – доля свободного объема в пористой грануле; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность катализатора, м²/г; ρ – плотность гранулы, кг/м³; M – молекулярная масса диффундирующей молекулы, г/моль; δ – коэффициент извилистости, который обычно близок к двум; R – универсальная газовая постоянная, $R=0,008314$ кДж/(моль·К); T – температура, К.

Если $D_{\text{эф}} \gg k$; $\varphi \rightarrow 0$; $\eta \rightarrow 1$, то реакция протекает в кинетической области.

На основании выполненных исследований для математического описания процесса превращения углеводородов в реакторе предложена нестационарная математическая модель, которая представляет собой систему дифференциальных уравнений в частных производных с учетом степени использования внутренней поверхности зерна катализатора (η) и коксообразования (через изменение концентрации обратимого и графитообразного кокса):

$$\begin{cases} G_c \frac{\partial C_i}{\partial Z} + G_c \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_j k_j \cdot C_i \cdot \eta_j, \\ G_c \frac{\partial T}{\partial Z} + G_c \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{1}{\rho \cdot C_p^{cm}} \sum_j \Delta H \cdot k_j \cdot C_i \cdot \eta_j. \end{cases}$$

$$\text{при } Z=0 \quad T=T_{\text{вх}} \quad C_i=C_i^{\text{вх}};$$

$$\text{при } V=0 \quad T=T_{\text{вх}} \quad C_i=C_i^{\text{вх}}.$$

где Z – общий объем переработанного сырья, м³; V – объем катализатора в реакторах, м³; G_c – расход газосырьевой смеси, м³/ч; i – номер компонента в смеси; j – номер реакции по формализованному механизму; C_i – концентрация i -го компонента (гомологической группы) смеси на входе в реактор, моль/м³; k_j – константа скорости j -й реакции; C_p^{cm} – теплоемкость смеси, Дж/(кг·К); ΔH – тепловой эффект j -й реакции, Дж/моль; ρ – плотность, кг/м³; T – температура, К.

Учет нестационарности в модели обеспечил возможность расчета значений констант скоростей протекания реакций (табл. 2). Эти расчеты показали, что катализаторы RU-125 и ПР-71 обладают наибольшей способностью протекания реакций дегидроциклизации как нормальных, так и изо-парафинов в сравнении с катализатором RG-482. Эффективность использования внутренней поверхности этих катализаторов (табл. 3) также была оценена по параметру Тиле и фактору эффективности (табл. 4).

Таблица 2

Относительные значения констант скоростей химических реакций

Реакции	Гидрокрекинг		Дегидроциклизация	
	н-П	и-П	н-П	и-П
RG-482	1,00	1,00	1,00	1,00
RG-582	1,63	1,66	1,04	1,04
RG-682	1,64	1,67	1,06	1,06
РБ-33У+РБ-44У	1,29	1,32	1,00	0,81
RU-125	1,13	1,21	1,09	1,15
ПР-71	1,28	1,29	1,06	1,08

Условия: $T = 480$ °С, $P = 1,4$ МПа, Кратность циркуляции = 1200 м³/м³; н-П/и-П в сырье = 0,98; Парафины/(Нафтены+Арены) в сырье = 1,55; Объемная скорость подачи = 1,4 ч⁻¹.

Таблица 3

Характеристики промышленных катализаторов риформинга

Параметр катализатора	RG-482	RG-582	RG-682	РБ-44У	RU-125	ПР-71
Температура процесса T , К	753	753	753	753	753	753
Радиус гранулы R , м	0,0014	0,0014	0,0014	0,0016	0,0014	0,0016
Насыпная плотность ρ , кг/м ³	590	670	670	750	660	670
Доля свободного объема пор	0,6	0,6	0,6	0,8	0,8	0,67
Удельная поверхность, м ² /г	210	210	210	200	280	230
Соотношение Pt:Re	0,30:0,30	0,30:0,30	0,30:0,44	0,25:0,40	0,25:0,40	0,25:0,30

Степень использования зерна неподвижного зернистого слоя

Реакции	Гидрокрекинг		Дегидроциклизация	
	н-П	и-П	н-П	и-П
RG-482	0,72	0,63	0,75	0,78
RG-582	0,55	0,51	0,76	0,80
RG-682	0,55	0,51	0,78	0,81
РБ-33У+РБ-44У	0,60	0,60	0,75	0,75
RU-125	0,71	0,63	0,84	0,85
ПР-71	0,61	0,53	0,78	0,81

Условия: $T = 480\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1,4\text{ МПа}$, Кратность циркуляции = $1200\text{ м}^3/\text{м}^3$; н-П/и-П в сырье = 0,98; Парафины/(Нафтены+Арены) в сырье = 1,55; Объемная скорость подачи = $1,4\text{ ч}^{-1}$.

Установлено, что реакция дегидроциклизации на всех катализаторах протекает в кинетической области, так как фактор эффективности стремится к 1 ($\eta \rightarrow 1$). Для всех остальных реакций необходимо учитывать внутридиффузионные торможения.

Как показали расчеты, учет степени использования внутренней поверхности зерна катализатора при моделировании кинетики позволяет оценить скорости протекающих реакций в зависимости от углеводородного состава перерабатываемого сырья и технологических режимов процесса. Критерием эффективности является степень приближения достигаемой активности к расчетному показателю по термодинамическому равновесию.

В третьей главе рассмотрены вопросы по созданию компьютерной системы подбора катализаторов в реакторах с неподвижным зернистым слоем.

Система моделирования состоит из базы данных, базы знаний и пакета прикладных программ. Взаимодействие между блоками осуществляется через интерфейс в объектно-ориентированной среде программирования Delphi 7. База данных содержит массивы значений физико-химических и теплофизических свойств углеводородов (теплоемкость, вязкость, плотность и др.) термодинамических и кинетических параметров, таких как энергии активации, предэкспоненциальные множители, энтальпии образования. База знаний содержит результаты анализа работы промышленных установок в виде правил и рекомендаций. Пакет прикладных программ содержит программно реализованные математические модели процесса превращения углеводородов на поверхности катализатора.

Компьютерная система подбора катализаторов процесса риформинга, представленная в данной работе, отличается от ранее созданных наличием массивов данных по скоростям дезактивации и степени использования внутренней поверхности зерна в неподвижном зернистом слое для катализаторов различных промышленных марок. Это позволяет подбирать катализатор для конкретного производства с учетом нестационарности процесса и углеводородного состава перерабатываемого сырья.

Для подтверждения адекватности этих исследований реальному процессу были проведены сравнения расчетных и экспериментальных данных основных показателей процесса установки Л-35-11/450К (табл. 5).

Расчетные и экспериментальные значения основных показателей процесса

Дата отбора	ОЧИ		Выход катализата, % мас.	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
05.01.10	95,5	94,8	87,0	87,5
12.01.10	94,5	94,4	87,2	86,3
02.02.10	94,0	94,6	85,9	86,3
16.02.10	95,5	94,9	88,0	87,7
23.02.10	96,7	94,9	87,6	88,2
02.03.10	96,0	94,7	88,1	87,3
Среднее значение	95,4	94,7	87,3	87,2

Сравнение расчетных и экспериментальных данных основных показателей процесса риформинга подтвердило адекватность модели реальному процессу. По октановому числу отклонение не превышает 0,7 пункта по среднему значению и 0,1 % по концентрации ароматических углеводородов. Такая погрешность сопоставима с погрешностью хроматографического анализа сырья и катализата.

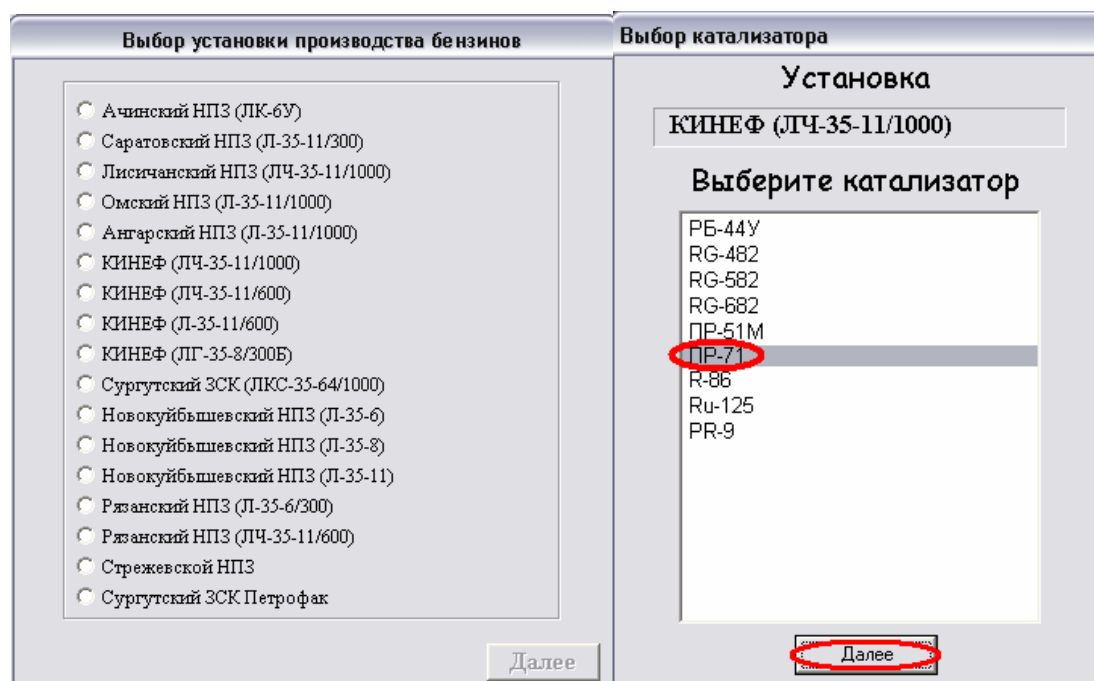


Рисунок 4 – Компьютерная система тестирования и выбора катализаторов процесса риформинга

Для проведения исследований на различных типах катализаторов достаточно выбрать технологическую установку, для которой выполняется расчет, и марку контакта из предлагаемого списка (рис. 4), а кинетические параметры, характерные для выбранного катализатора, автоматически загружаются в математическую модель.

Исследования работы различных катализаторов риформинга с использованием системы подбора представлены в таблице 7.

Установлено, что катализатор PP-71 показывает более лучшие результаты по сравнению с RG-582 по октановому числу и выходу риформата, но не по активности и количеству кокса (табл. 7). Это говорит о том, что его межрегенерационный период будет короче.

Исследование работы катализаторов риформинга (расчет на модели)

Катализатор	RG-582	ПР-71
Дата отбора	03.02.08	03.02.08
Степень ароматизации	35,62	36,67
Степень изомеризации	43	42
н-П/и-П в сырье	0,97	0,97
Расход сырья, м ³ /ч	160	160
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	1200	1200
Температура входа, °С	488	488
Парафины/(Нафтен+Ароматика) в сырье	1,22	1,22
Октановое число	96	98
Выход риформата, % мас.	83,1	85,97

Таким образом, пользователь имеет возможность провести аналогичные исследования на различном сырье (более тяжелом или более легком) и подобрать катализатор оптимальный для тех технологических режимов и сырья, которые применяются на установке.

В четвертой главе обоснован выбор критерия оценки работы промышленного реактора риформинга; определены пределы допустимого отклонения от равновесия. На примере работы промышленных установок показано применение разработанной системы подбора. Обоснованы решения о возможности продления сырьевых циклов работы реакторов. Приведены результаты расчета реконструкции реакторов риформинга.

Разработанная модель для подбора катализаторов учитывает нестационарность процесса, что позволило выразить единый критерий эффективности через суммарное отклонение текущей активности от оптимальной. Этот показатель определяет коксонакопление и селективность при заданном технологическом режиме.

Выполненные расчеты по оценке потенциала современных Pt-катализаторов риформинга показывают высокие значения стабильности катализаторов нового поколения. Оптимальная активность этих катализаторов лежит в области высоких температур, что говорит о достаточном запасе стабильности их работы. Так оптимальная активность R-86, ПР-71 и RU-125 лежит в интервале 0,90...0,95 (рис. 5) и незначительно отличается от теоретически возможного уровня. Это подтверждают расчеты селективности реакции ароматизации парафинов.

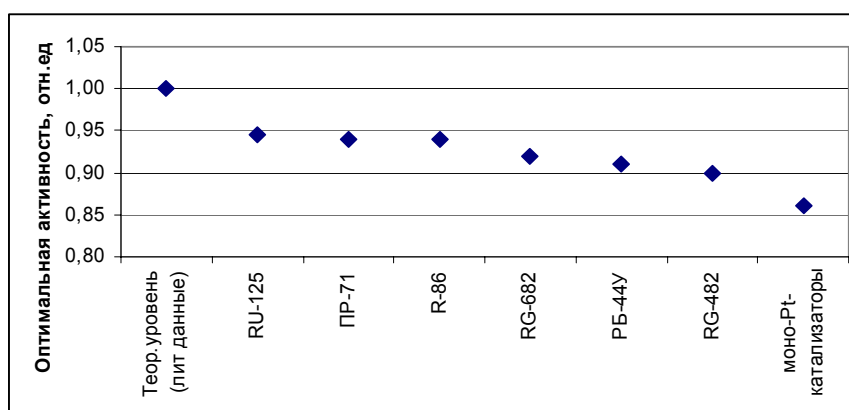


Рисунок 5 – Изменение оптимальной активности Pt-Re катализаторов нового поколения

Под потенциалом катализатора здесь понимается определяемое термодинамическое равновесие реакций уплотнения и гидрирования коксогенных структур. То есть, потенциал в этом случае определяется суммарной кинетикой целевых реакций, ограниченных равновесием целевых и побочных реакций.

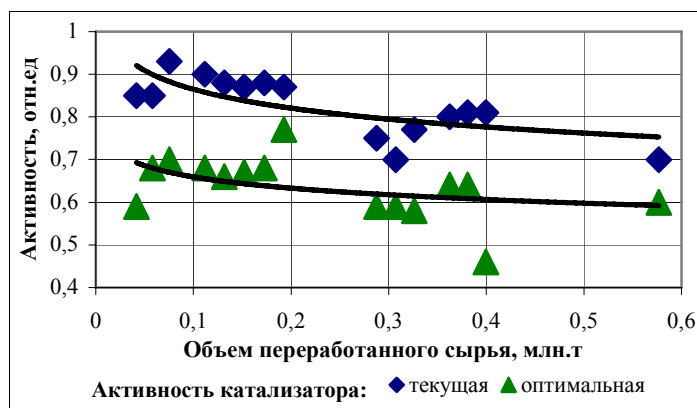


Рисунок 6 – Зависимость активности катализатора от объема переработанного сырья

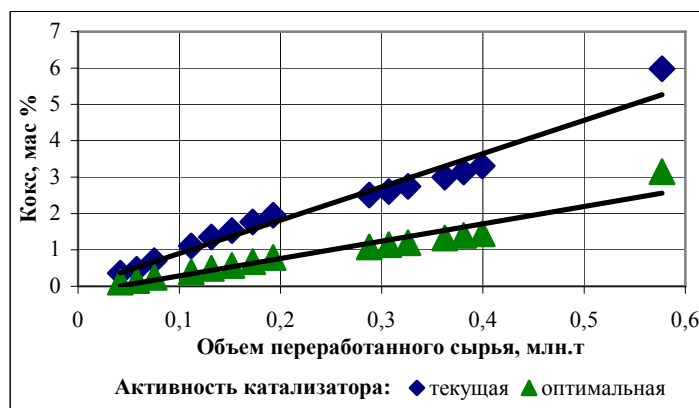


Рисунок 7 – Накопления кокса на катализаторе

Выполненные в работе исследования показали, что наиболее адекватно меняющийся потенциал характеризует предложенный нами критерий отклонения текущей активности от оптимальной (рис. 6, 7, табл. 9).

Расчеты на модели показали, что значения текущей активности катализатора отличались от значения оптимальной активности (Рис. 6), что привело к повышенному накоплению кокса до 6 % мас. к концу исследуемого периода. В то время как при работе на оптимальной активности коксообразование не превысило бы 3 % при заданном октановом числе (Рис. 7).

Таблица 8

Критерий эффективности работы промышленного реактора с учетом нестационарности

Дата отбора пробы по сырью и продукту	Выход продукта, % мас.		Отклонение текущих показателей по выходу продукта от равновесных, усл. единиц	Критерий эффективности, Δ
	Текущая	Оптимальная		
04.07.07	82,96	86,53	3,57	0,26
22.08.07	85,35	87,9	2,55	0,20
03.10.07	86,74	88,51	1,77	0,16
07.11.07	86,02	87,94	1,92	0,17
29.11.07	86,54	87,52	0,98	0,06
23.01.08	85,63	86,74	1,11	0,11

Отложение кокса на каждой стадии процесса ограничивается термодинамическим равновесием при работе на оптимальной активности, а определение максимально возможного превращения реагентов сводится к расчету равновесной температуры при заданной нагрузке по сырью. Степень приближения к равновесию, рассчитанная по углеводородному составу сырья и продукта реакций при заданном

технологическом режиме сопоставлялась с максимально возможной (равновесной) степенью приближения в конкретных условиях (состав сырья и катализата, технологические условия) реакторного блока установки. Проведена оценка работы катализаторов в реакторах риформинга (таб. 8). Выход продукта колеблется в интервале 82,96-88,51 % мас.

Таблица 9

Отклонение текущей активности от оптимальной для различных катализаторов

Объем переработанного сырья, т	RU-125			ПР-71		
	Активность		Отклонение	Активность		Отклонение
	Текущая	Оптимальная		Текущая	Оптимальная	
41726	0,85	0,74	0,11	0,84	0,68	0,16
75234	0,93	0,75	0,18	0,93	0,69	0,24
151966	0,86	0,72	0,14	0,87	0,70	0,17
192613	0,86	0,81	0,05	0,86	0,79	0,07
287683	0,75	0,64	0,11	0,75	0,61	0,14
307091	0,70	0,63	0,07	0,70	0,62	0,08
362443	0,79	0,69	0,10	0,79	0,66	0,13
576813	0,70	0,64	0,06	0,70	0,63	0,07

В таблице 9 приведены результаты расчета текущей и оптимальной активности для различных катализаторов. В зависимости от объема переработанного сырья отклонение текущей активности от оптимальной изменяется в интервале от 0,06 до 0,30.

Таблица 10

Отклонение коксонакопления при работе катализатора на текущей активности от оптимальной для различных катализаторов

Объем переработанного сырья, т	RU-125			ПР-71		
	Кокс, % мас.		Отклонение	Кокс, % мас.		Отклонение
	Текущая	Оптимальная		Текущая	Оптимальная	
41726	0,36	0,26	0,10	0,25	0,21	0,04
75234	0,70	0,40	0,30	0,51	0,29	0,22
151966	1,47	0,72	0,75	1,08	0,49	0,59
192613	1,88	0,94	0,94	1,40	0,63	0,77
287683	2,44	1,23	1,21	1,77	0,80	0,97
307091	2,54	1,29	1,46	1,84	0,84	1,00
362443	2,94	1,48	2,32	2,11	0,96	1,15
576813	5,48	2,08	3,40	3,97	1,32	2,65

Коксонакопление при работе установки на текущей и оптимальной активности также отличается для разных катализаторов. В зависимости от объема переработанного сырья отклонение коксонакопления при работе на текущей активности от оптимальной составляет от 2,65 % мас. для катализатора ПР-71 до 3,40 % мас. для катализатора RU-125. Таким образом, для конкретной технологической установки можно протестировать несколько контактов и выбрать наиболее оптимальный.

Углеводородный состав перерабатываемого сырья также влияет на

нестационарность процесса. Более парафинистое сырье способствует интенсивному накоплению кокса на поверхности катализатора.

Влияние сырья на величину оптимальной активности показано на рисунке 8.

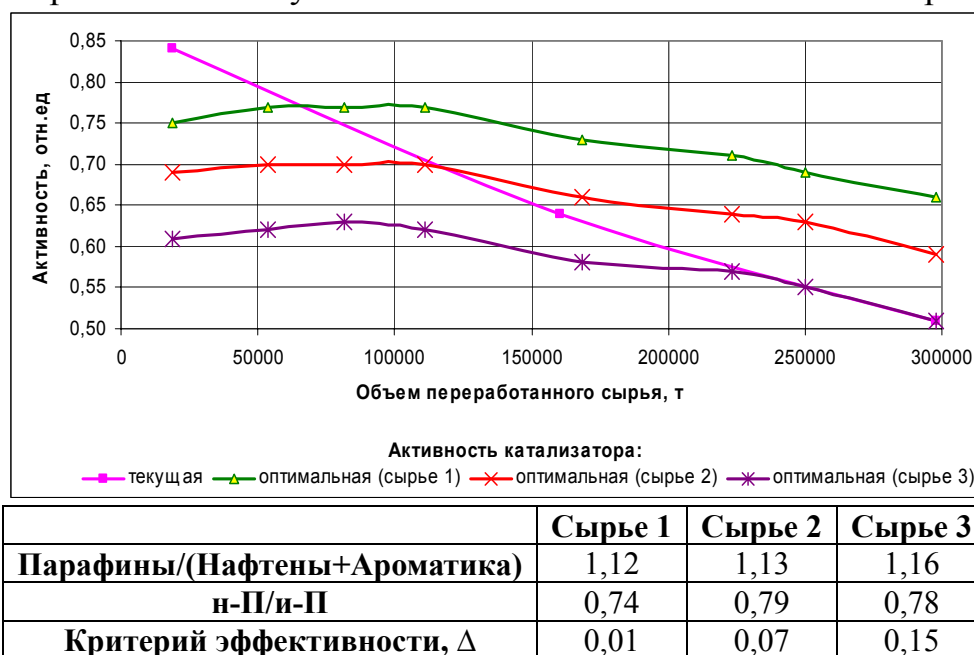


Рисунок 8 – Влияние состава сырья на работу реактора на основе данных промышленной эксплуатации

При работе установки на сырье 1 показатели оптимальной активности значительно выше, чем при работе на сырье 2 и сырье 3.

Разработанная нестационарная модель также позволяет выбрать оптимальную конструкцию реакторного узла, так как структура потока влияет на нестационарность процесса, а следовательно и на критерий эффективности.

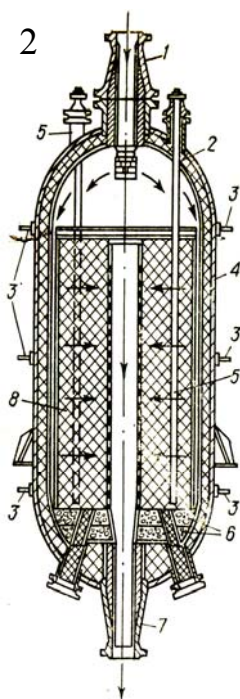
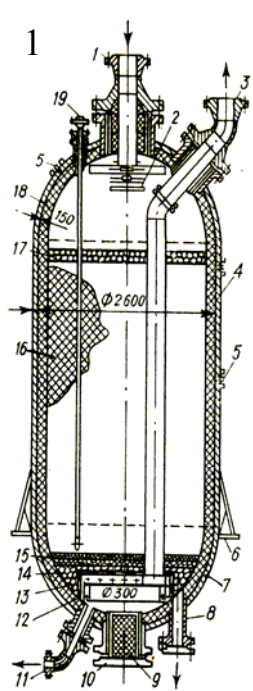
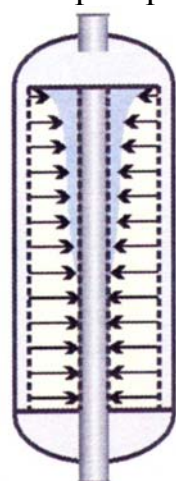
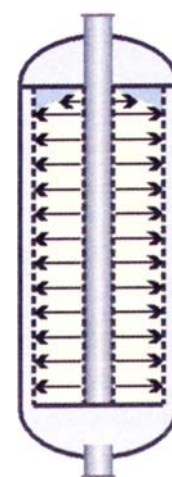


Схема направления движения потоков в реакторе с радиальным вводом сырья



от периферии
к центру



от центра
к периферии

Рисунок 9 – Реакторное оборудование процесса:

1 – реактор с аксиальным вводом газосырьевой смеси, 2 – реактор с радиальным вводом газосырьевой смеси

На производстве применяются реакторы с аксиальным и радиальным вводом газосырьевой смеси (рис. 9). Их принципиальное отличие заключается в направлении движения сырья. При движении в радиальном направлении значительно снижается гидравлическое сопротивление слоя.

С использованием компьютерной системы подбора катализаторов проведены расчеты показателей работы реакторного блока установки после реконструкции и замены направления газосырьевого потока от центра к периферии. По результатам ранее выполненных исследований на установке Л-35-11/300 Саратовского НПЗ был загружен новый высокоэффективный катализатор ПР-71, а затем была проведена реконструкция реакторов риформинга. В ходе реконструкции реакторы были оборудованы новыми устройствами радиального ввода сырья с реализацией направления газосырьевого потока от центра к периферии реакторов. В таблице 11 показаны результаты расчета работы установки.

Таблица 11

Результаты расчета на модели реактора с радиальным вводом сырья
на установке Л-35-11/300

Направление движения потоков:	от периферии к центру		от центра к периферии			
Месяц	январь	февраль	апрель	июнь	июль	ноябрь
Активность	0,69	0,67	0,74	0,74	0,71	0,70
Переработанное сырьё, т	199440	221760	241920	285840	307440	396000
Водород, %	80,00	81,00	81,00	80,00	78,50	78,00
Выход водорода, %	2,60	2,55	2,48	2,52	2,51	2,54
Температура входа, °С	489	492	483	486	489	486
Расход сырья, м ³ /ч	45	48	38	41	40	37
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	1222,20	1166,70	1631,60	1536,60	1575,00	1756,80
Степень изомеризации	53,00	53,00	54,00	54,00	54,00	54,00
Степень ароматизации	18,13	16,92	15,82	16,57	16,58	17,34
Ароматика, % мас.	61,11	59,78	58,71	59,47	59,45	60,30
Кокс, % мас.	2,50	2,57	3,37	3,48	3,54	3,76
Октановое число	94,30	93,70	93,20	93,50	93,50	94,00
Выход риформата, % мас.	84,22	84,65	90,71	90,56	90,53	90,21
Критерий эффективности, Δ	0,18		0,06			

Из приведенных данных следует, что после ремонта и смены направления сырья от центра к периферии достигнуты следующие показатели:

- входные температуры снижены на 10 °С;
- средняя интегральная температура ниже на 6÷8 °С;
- концентрация водорода составляет 83-84 % об., что на 1÷2 % выше предыдущих показателей;
- выход стабильного катализата составил 88 % мас. против среднего показателя за предыдущий период 85 % мас.;
- степень использования катализатора с учетом нестационарности процесса после смены направления сырья от центра к периферии увеличилась на 7,5 – 10 %.

Таким образом, основным критерием, определяющим эффективность работы реакторного узла в целом, а также критерием для подбора катализаторов является разность между величиной отклонения текущей активности от оптимальной. Эта величина учитывает особенности механизма процесса риформинга, определяет в

конечном итоге и производительность процесса в октанотоннах на тонну сырья, и селективность превращения углеводородов по выходу жидких продуктов, а также длительность сырьевого цикла по количеству превращенного исходного сырья.

Выводы:

1. Предложенный способ, учитывающий многокомпонентность сырья и многообразие реакций, а также степень использования внутренней поверхности зерна катализатора, позволяет проводить оценку эффективности работы реакторного узла процесса риформинга бензинов с неподвижным зернистым слоем катализатора по отклонению от равновесия реакций коксообразования.

2. Математическая модель, разработанная на основе предложенного способа оценки эффективности работы реакторного узла процесса риформинга бензинов, позволяет оценить нестационарность протекания процесса в промышленном реакторе путем учета побочных реакций образования обратимого и графитообразного кокса. Установлено, что катализаторы RU-125 и ПР-71 обладают наибольшей способностью дегидроциклизации как нормальных, так и изо-парафинов относительно катализатора RG-482.

3. Принципиальное влияние на эффективность работы реактора оказывает отклонение фактической активности катализаторов от равновесной для различных промышленных установок. При этом оптимальная активность исследуемых катализаторов RU-125 и ПР-71 лежит в интервале 0,90...0,95 и незначительно отличается от теоретически возможного уровня.

4. Использование предложенного критерия эффективности, который определяется по отклонению текущих показателей работы от оптимальных, обеспечивает выход продукта в интервале 83-88,5 % мас., что в свою очередь влияет на отклонение текущих показателей от равновесных на 1-4 % мас.

5. Отклонение текущих показателей работы от оптимальных для разных марок катализаторов при фиксированных условиях работы промышленного реактора определяется объемом переработанного сырья и может составлять от 0,06 до 0,30 условных единиц, а по темпу коксонакопления – от 2,65 % мас. для катализатора ПР-71 до 3,4 % мас. для катализатора RU-125.

6. Увеличение соотношения парафинов к сумме нафтеновых и ароматических углеводородов в сырье с 1,12 до 1,16 приводит к снижению активности катализатора на 15 %.

7. При изменении направления движения сырья в реакторе риформинга на противоположное удалось достичь снижения входной температуры на 10 °С, средней интегральной температуры на 6÷8 °С, а также увеличения выхода стабильного катализата на 2,7 % мас. и концентрации водорода на 1÷2 %. Эффективность усиливается за счет учета дезактивации. Даны рекомендации по смене направления движения сырья на противоположное ОАО «Ачинский НПЗ Восточной нефтяной компании», ООО «КИНЕФ», ООО «РН – Комсомольский НПЗ».

8. Учет нестационарности процесса риформинга позволяет установить степень использования внутренней поверхности зерна неподвижного слоя, которая равна 0,75-0,86 в зависимости от марки каталитического контакта. Показано, что при смене направления движения газосырьевого потока степень использования внутренней поверхности зерна катализатора ПР-71 увеличилась на 7,5-10 %.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК)

1. Шарова Е.С., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Фалеев С.А. Тестирование Pt-катализаторов процесса риформинга бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы // Известия Томского политехнического университета. — 2008. — т. 312 — № 3. — с. 38–42.
2. Шарова Е.С., Полубоярцев Д.С., Чеканцев Н.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Мониторинг промышленной эксплуатации катализаторов риформинга с использованием компьютерной моделирующей системы) // Катализ в промышленности. — 2009. — № 3. — с. 29–34.
3. Sharova E.S., Poluboyartsev D.S., Chekantsev N.V., Kravtsov A.V., Ivanchina E.D. Monitoring of the Commercial Operation of Reforming Catalysts Using a Computer Simulation System // Catalysis in Industry. — 2009. — т.1. — № 2. — с. 128-133.
4. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Шарова Е.С., Фалеев С.А. Анализ эффективности эксплуатации платиносодержащих катализаторов процесса риформинга бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. — 2008. — № 11. — с. 18–23.
5. Молотов К.В., Фалеев С.А., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Шарова Е.С., Дементьев А.Ю. Повышение технико-экономической эффективности работы промышленной установки ЛЧ-35-11/1000 методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. — 2009. — № 12. — с. 3-5.
6. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С., Ивашкина Е.Н., Шарова Е.С. Системный анализ и тестирование платиносодержащих катализаторов в процессах превращения углеводородов бензиновой фракции // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. — 2007. — № 7. — с. 30–34

Доклады на международных конференциях и форумах

7. Шарова Е.С., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Фалеев С.А. Разработка методики тестирования Pt-катализаторов риформинга // Нефтепереработка - 2008: Материалы Международной научно-практической конференции — Уфа, ИНХП РБ, 21 мая 2008 г. — с. 250–251.
8. Шарова Е.С., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Полубоярцев Д.С., Молотов К.В. Выбор и оценка эффективности Pt-катализаторов процесса риформинга бензинов с применением моделирующей системы // Труды 8-го Петербургского Международного Форума ТЭК — г. Санкт-Петербург, 8–10 апреля 2008 г. — с. 186–189.
9. Шарова Е.С., Чеканцев Н.В., Иванчина Э.Д. Разработка компьютерной моделирующей системы для выбора и оценки эффективности Pt-катализаторов процесса риформинга бензинов в промышленности // Россия молодая: передовые технологии – в промышленность: Всероссийская научно-техническая конференция — Омск, 12-13 ноября 2008 г. — с. 286-290.
10. Шарова Е.С., Климова Е.С., Иванчина Э.Д. Многопараметрический мониторинг установок риформинга на основе учета реакционной способности углеводородов и активности катализатора // Математическое моделирование и

компьютерные технологии в разработке месторождений: II Научно-практическая конференция — Уфа, 15–17 апреля 2009 г. — с. 49.

11. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В., Шарова Е.С., и др. Повышение эффективности рациональной переработки прямогонных бензинов методом математического моделирования // Проблемы и перспективы развития минерально-сырьевой базы и предприятий ТЭК Сибири: Материалы межрегиональной научно-практической конференции — Томск, 13 мая 2009 г. — с. 98–102.

12. Шарова Е.С., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Фалеев С.А., Климова Е.С. Тестирование катализаторов риформинга бензинов с применением формально-кинетического подхода // Нефтегазопереработка – 2009: Международная научно-практическая конференция — Уфа, 27 мая 2009 г. — с. 298–299.

13. Шарова Е.С. Компьютерная система тестирования и выбора Pt-катализаторов процесса риформинга // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы X Юбилейной всероссийской конференции студентов и аспирантов — Томск, 13–15 мая 2009 г. — с. 258–259.

14. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Молотов К.В., Фалеев С.А., Шарова Е.С. Повышение эффективности реакционных процессов нефтепереработки методом математического моделирования // 9-ый Петербургский Международный Форум ТЭК — Санкт-Петербург, 25–27 марта 2009 г. — с. 157–161.

15. Шарова Е.С., Климова Е.С. Системный анализ и тестирование катализаторов риформинга бензинов с применением формально-кинетического подхода // 9-ый Петербургский Международный Форум ТЭК — Санкт-Петербург, 25–27 марта 2009 г. — с. 162–166.

16. Шарова Е.С., Дериглазов В.В. Мониторинг и прогнозирование установки каталитического риформинга ЛЧ-35-11/600 методом математического моделирования // Химия и химическая технология в XXI веке — г. Томск, 12-14 мая 2010 г. — с. 21-23.

17. Шарова Е.С., Чеканцев Н.В., Фалеев С.А., Дементьев А.Ю., Дериглазов В.В. Мониторинг и прогнозирование процесса каталитического риформинга бензинов методом математического моделирования // 10-ый Петербургский Международный Форум ТЭК — Санкт-Петербург, 2010 г. — с. 198-201.

18. Шарова Е.С., Фалеев С.А., Дементьев А.Ю., Дериглазов В.В. Прогнозирование работы катализатора в процессе риформинга бензинов методом математического моделирования // Нефтепереработка–2010 — г. Уфа, 25–28 мая 2010 г. — с. 257–258.

19. Шарова Е.С., Чеканцев Н.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Гынгазова М.С. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ: Компьютерная система мониторинга и прогнозирования процесса риформинга с модулем обработки хроматограмм №2008611364 Томский политехнический университет. IBM PC; WINDOWS, Программа. 2008 г.

20. Шарова Е.С., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В., Климова Е.С. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ: Компьютерная система тестирования и выбора катализаторов процесса риформинга №2009614378 Томский политехнический университет. IBM PC; WINDOWS, Программа. 2009 г.