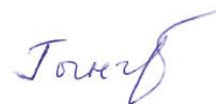


На правах рукописи



Гынгазова Мария Сергеевна

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ РЕАКТОРОВ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА
БЕНЗИНОВ С НЕПРЕРЫВНОЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ КАТАЛИЗАТОРА С
УЧЕТОМ КОКСООБРАЗОВАНИЯ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий
02.00.13 - Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2011

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

Научные руководители:

заслуж. деятель науки РФ,
заслуж. химик РФ,
доктор технических наук, профессор

Кравцов Анатолий Васильевич

доктор технических наук, профессор

Иванчина Эмилия Дмитриевна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор

Коробочкин Валерий Васильевич

кандидат технических наук

Сгибнев Александр Владимирович

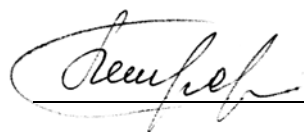
Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, г. Омск

Защита диссертации состоится «27» сентября 2011 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 «19» июля 2011 г.

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



Петровская

Т.С.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Каталитический риформинг - один из основных процессов нефтехимической промышленности, используемый для производства высокооктановых компонентов моторных топлив. В последние годы большинство новых установок риформинга нефтехимических производств сконструированы по технологии с непрерывной регенерацией катализатора (около 95 %). Существующие установки также реконструируют под процессы с движущимся слоем катализатора, если возможности завода позволяют это сделать. Процесс риформинга с непрерывной регенерацией катализатора (КРНРК) реализуется при более высокой температуре и низком давлении и позволяет получать продукт с октановым числом до 108 пунктов и высоким выходом жидких углеводородов на сырье.

Оптимальные режимы работы реакторов с движущимся слоем катализатора зависят от технологических условий ведения процесса и углеводородного состава перерабатываемого сырья. Проведение только экспериментальных исследований не обеспечивает достоверный прогноз оптимальных условий протекания промышленного процесса. Ранее на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета была разработана модель, позволяющая определять оптимальный вариант реализации процесса с непрерывной регенерацией катализатора (CCR платформинг, дуалформинг, октанайзинг).

Дальнейшие исследования, выполненные нами в рамках данной работы, показали, что в условиях процесса риформинга с непрерывной регенерацией происходит интенсивное отложение кокса на катализаторе – образование побочного продукта. Оптимальные режимы работы реакторов с движущимся слоем определяющим образом зависят от количества и структуры образовавшихся коксовых отложений. Таким образом, математическая модель процесса риформинга, реализованного в реакторах с движущимся слоем катализатора, должна учитывать нестационарность протекания процесса, совместное протекание основных и побочных реакций, коксообразование по длине и радиусу движущегося зернистого слоя катализатора.

Работа выполнена в рамках основных направлений научной деятельности НИ ТПУ по теме «Научные основы, моделирование и оптимизация технологий переработки горючих ископаемых», в рамках гранта программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («У.М.Н.И.К.») и в рамках грантов РФФИ № 08-08-09220-моб_з и №10-08-09341-моб_з.

Цель и задачи работы

Целью работы является разработка способа повышения эффективности процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора на основе нестационарной кинетической модели, учитывающей изменение активности катализатора по длине и радиусу слоя.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. формализация механизма образования кокса в процессе каталитического риформинга с движущимся слоем на основе экспериментальных исследований образцов промышленного Pt-Sn/Al₂O₃ катализатора;

2. разработка математической модели процесса, учитывающей изменение активности катализатора по длине и радиусу движущегося зернистого слоя вследствие протекания реакций коксообразования с учетом изменения кратности циркуляции катализатора в системе реактор-регенератор;
3. программная реализация математической модели – создание и сертификация компьютерной системы моделирования работы реакторного блока процесса риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора с учетом коксообразования;
4. создание методики расчета реакторного оборудования процесса с использованием разработанной математической модели на основе учета реакционной способности углеводородов, изменения активности катализатора по высоте и радиусу реактора;
5. повышение эффективности работы реакторного блока промышленного процесса риформинга с непрерывной регенерацией катализатора оптимизацией направления потоков в реакционном аппарате.

Научная новизна

- Эффективность процесса риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора зависит от изменения активности катализатора по длине и радиусу слоя вследствие протекания реакций коксообразования и кратности циркуляции катализатора в системе реактор-регенератор. Показано, что увеличение кратности циркуляции катализатора с 0,008 до 0,016 м³/м³ приводит к снижению на 2 % содержания кокса на катализаторе на выходе из реакторного блока, что обеспечивает повышение селективности превращения углеводородов.
- Установлено, что учет протекающих реакций коксообразования при моделировании нестационарного процесса риформинга бензинов и влияния кратности циркуляции катализатора на профиль концентраций кокса в реакторе позволяет рекомендовать оптимальные режимы работы реакторного блока для получения риформата заданного качества, которые лежат в интервале $T = 500-520\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 0,35-0,80\text{ МПа}$, кратность циркуляции катализатора 0,008-0,010 м³/м³ в зависимости от углеводородного состава перерабатываемого сырья.
- Показано, что количество реакторов с движущимся слоем катализатора в схеме каталитического риформинга влияет на эффективность работы реакторного блока. При этом увеличение числа реакторов в технологической схеме процесса позволяет добиться более высокой степени превращения сырья в продукт и снизить температурный перепад по слою катализатора. Установлено, что оптимальным с точки зрения ресурсоэффективности является наличие в технологической схеме риформинга с непрерывной регенерацией катализатора 4 реакторов для переработки сырья разного состава.
- Установлено, что для реакторов риформинга с движущимся слоем катализатора оптимизация направления движения газо-сырьевой смеси позволяет повысить эффективность процесса до 3 % за счет увеличения степени превращения сырья в продукт.

Практическая ценность

Наряду с обеспечением контроля и прогнозированием эффективности работы реактора разработанная математическая модель процесса риформинга с

движущимся слоем катализатора позволяет корректировать технологические условия работы аппарата в режиме реального времени.

Предложен подход к конструированию аппарата промышленного процесса риформинга с непрерывной регенерацией катализатора с учетом оптимизации направления потоков в реакционной зоне.

Практическая значимость результатов подтверждается актами о внедрении разработанной системы моделирования на промышленных установках и свидетельствами об официальной регистрации программ для ЭВМ №2011611976, №2009614602, №2008611364 и №2008611369.

На защиту выносятся:

- результаты исследования состава коксовых отложений на поверхности промышленного Pt-Sn/Al₂O₃ катализатора риформинга;
- модель процесса коксообразования на поверхности промышленного Pt-Sn/Al₂O₃ катализатора риформинга;
- закономерности влияния кратности циркуляции катализатора в системе реактор-регенератор на эффективность протекания процесса риформинга;
- математическая модель процесса каталитического риформинга бензинов с движущимся слоем катализатора, учитывающая изменение активности по длине и радиусу слоя катализатора вследствие реакций коксообразования и кратности циркуляции катализатора в системе реактор-регенератор;
- компьютерная система моделирования работы реакторного блока процесса риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора с учетом коксообразования;
- методика расчета реакторного оборудования процесса с использованием разработанной математической модели на основе учета реакционной способности углеводородов, изменения активности катализатора по радиусу и высоте реакторного блока;
- результаты оптимизации реакторного оборудования и условий промышленной эксплуатации процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: XIX Международной конференции по химическим реакторам «Химреактор-19» (г. Вена Австрия, 2010), XVIII Международной конференции по химическим реакторам «Химреактор-18» (Мальта, 2008), Петербургском Международном Форуме ТЭК (г. Санкт-Петербург, 2010, 2009, 2008), Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка» (г. Уфа 2010, 2009, 2008), Всероссийской молодежной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (г. Омск, 2010, 2008), Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2011, 2010, 2009, 2008), Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Приоритетные направления современной российской науки глазами молодых ученых» (г. Рязань, 2009), региональном молодежном научно-техническом форуме «СибХит – 2008» (г. Новосибирск, 2008), IV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2008).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 37 работ, в том числе 4 в журналах из списка ВАК, получено 4 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 163 страницах машинописного текста, содержит 69 рисунков, 28 таблиц, библиография включает 144 наименования.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность выполнения диссертационной работы.

В первой главе содержится аналитический обзор, посвященный современному состоянию нефтехимической отрасли и, в частности, процесса каталитического риформинга бензинов – одного из основных процессов для получения высокооктановых компонентов моторного топлива. По результатам анализа литературных источников были выделены следующие способы повышения эффективности процесса каталитического риформинга бензинов:

- применение технологий по снижению содержания бензола в продуктах риформинга;
- применение технологий, увеличивающих селективность целевых реакций процесса риформинга;
- реконструкция установки со снижением рабочего давления;
- оптимизация состава сырья риформинга;
- реконструкция установок под процессы с непрерывной регенерацией катализатора;
- разработка современных катализаторов с высокой активностью и селективностью;
- разработка новых высокоэффективных конструкций реакторного блока и модернизация конструкции действующих реакторов.

Для повышения эффективности действующих промышленных установок риформинга наибольшее распространение вследствие высокой эффективности получили три последних направления модернизации процесса риформинга. Однако потенциал катализаторов в значительной степени исчерпан и в последние годы четко обозначилось снижение темпа роста их эффективности. Поэтому основными способами повышения эффективности процесса риформинга являются реконструкция установки со стационарным слоем катализатора под процессы с непрерывной регенерацией и модернизация конструкций реакторов. При этом опытно-промышленные исследования не позволяют решить задачу повышения эффективности процесса риформинга в полном объеме, так как принципиально не могут учесть влияние всех факторов: состава сырья, содержания активных металлов в катализаторе, условий старения и дезактивации Pt- контактов, специфики технологической схемы и т.д. Решение этой крупной многофункциональной научно-прикладной проблемы по повышению эффективности многокомпонентных процессов переработки углеводородного сырья в высокооктановые бензины на Pt-катализаторах становится возможным с использованием нестационарных математических моделей этих процессов, обеспечивающих расчет и

прогнозирование их основных показателей.

По итогам анализа литературных источников сформулированы цель и основные задачи исследования, раскрыты научная новизна и практическая ценность работы.

Вторая глава посвящена разработке математической модели процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора. Для процесса каталитического риформинга бензинов с движущимся слоем катализатора было предложено сравнительно небольшое число моделей. Анализ литературы, опубликованной на русском и английском языках, показал, что в существующих математических моделях не отражено влияние процесса образования кокса и соответствующего изменения активности по длине и радиусу слоя катализатора на процесс риформинга. Исследования показали также, что необходимо включить в уравнение модели зависимость активности катализатора от кратности его циркуляции в системе, так как кратность циркуляции катализатора оказывает определяющее влияние на протекание процесса риформинга в реакторах с движущимся слоем.

На первом этапе разработки математической модели с использованием квантово-химических методов расчета (компьютерная программа Gaussian 98W, полуэмпирический метод расчета PM3) были рассчитаны основные термодинамические параметры компонентов и реакций, по величине изобарно-изотермического потенциала оценена вероятность протекания реакций, составлен список реакций, протекающих в процессе риформинга на Pt-Sn катализаторах.

Установлено, что в процессе риформинга исключительную роль играет дезактивация катализаторов. Исследование состава коксовых отложений является одной из важных задач при изучении особенностей протекания реакций в процессе риформинга. Нами были исследованы образцы промышленного Pt-Sn/ Al_2O_3 катализатора: незакоксованный, регенерированный и закоксованный. Исследования проводились методами дериватографии и БЭТ (метод Брунауэра, Эммета и Тейлора). Результаты дериватографического анализа образцов промышленного катализатора риформинга бензинов представлены на рисунках 1-2.

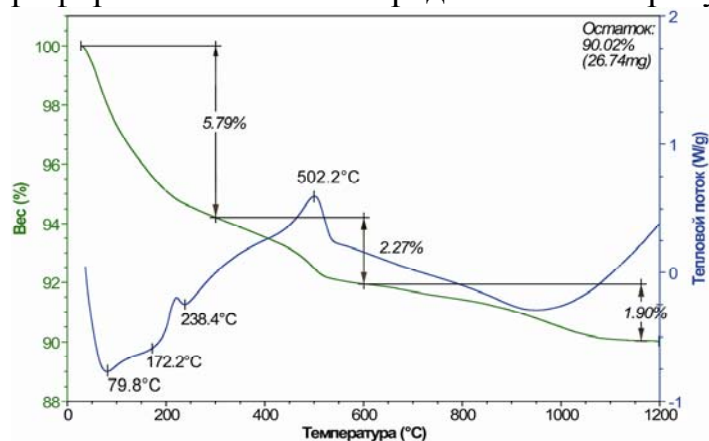


Рисунок 1 - Результат ТГ-ДТА (термогравиметрического и дифференциального термического анализа) восстановленного Pt-Sn/ γ - Al_2O_3 промышленного катализатора риформинга

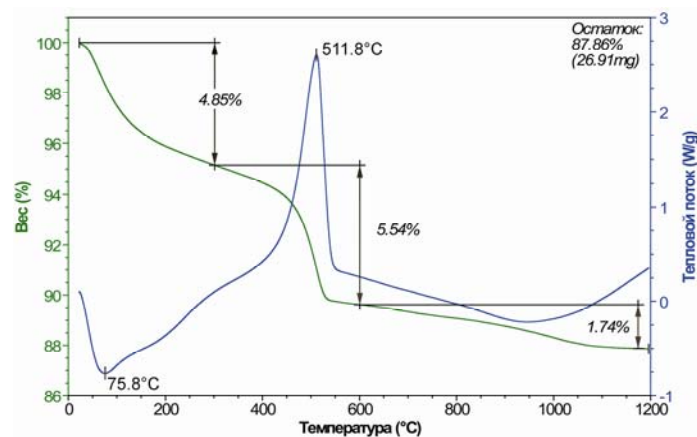


Рисунок 2 - Результат ТГ-ДТА (термогравиметрического и дифференциального термического анализа) закоксованного Pt-Sn/ γ - Al_2O_3 промышленного катализатора риформинга

Исследования методом дериватографии показали, что среднее содержание кокса на катализаторе на выходе из реакторной зоны составляет 5-6 %. Причем коксовые

отложения имеют рыхлую структуру, это так называемый аморфный кокс. Выгорание кокса данного типа происходит при температуре 450-550 °С. На восстановленном катализаторе содержание кокса колеблется в пределах 1-2,5 %. По литературным данным содержание кокса на катализаторе после регенератора должно быть порядка 0,04 %. Таким образом можно предположить, что на промышленной установке риформинга регенератор работает в неоптимальном режиме и довольно большой процент кокса остается на катализаторе.

Результаты анализа БЭТ представлены на рисунке 3.

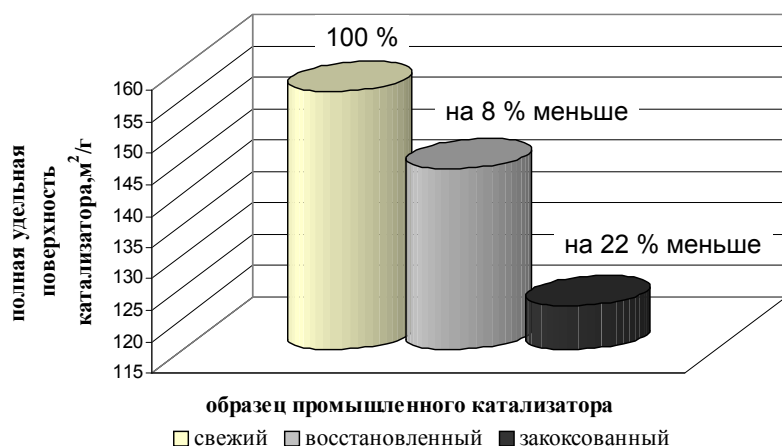


Рисунок 3 – Результаты анализа удельной поверхности катализатора методом БЭТ. Анализ поверхности катализатора методом БЭТ (рис. 3) показал, что удельная поверхность катализатора существенно снижается в результате проведения большого числа регенераций, а для закоксованного катализатора имеет совсем низкие значения (ниже первоначального значения для свежего катализатора на 22%).

По результатам анализа хроматограмм гидроочищенного сырья и катализата, выполненных расчетов термодинамических параметров веществ и реакций и исследования образцов катализатора было проведено агрегирование веществ на основе физико-химических характеристик индивидуальных углеводородов и выделены индивидуальные и псевдокомпоненты, участвующие в процессе риформинга с непрерывной регенерацией катализатора. Перечень компонентов представлен в таблице 1.

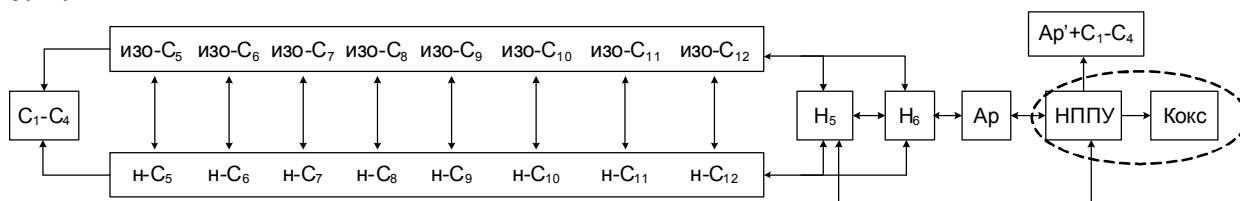
Таблица 1 – Группы углеводородов, агрегированные по результатам испытаний и вычислений (для составления кинетической модели процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора)

№	Компонент	№	Компонент
1	этан	2	пропан
3	и-бутан	4	н-бутан
5	и-пентан	6	н-пентан
7	диметилбутаны	8	метилпентаны
9	н-гексан	10	диметилпентаны
11	метилгексаны	12	н-гептан
13	триметилпентаны	14	диметилгексаны
15	н-октан	16	метилэтилпентаны
17	метилгептаны	18	диметилгептаны
19	триметилгексаны	20	метилэтилгексаны

Продолжение таблицы 1

№	Компонент	№	Компонент
21	н-нонан	22	C ₉ и выше
23	и- C ₉	24	циклопентан
25	циклогексан	26	метилциклопентан
27	диметилциклопентаны	28	этилциклопентан
29	метилциклогексан	30	диметилциклогексаны
31	триметилциклопентаны	32	нафтенy до C ₈
33	нафтенy C ₉ и выше	34	бензол
35	толуол	36	этилциклогексан+этилбензол
37	п-ксилол	38	м-ксилол
39	о-ксилол	40	ароматические уг-ды C ₉ и выше

В общем виде схема превращений реагентов в процессе каталитического риформинга бензинов, для компонентов табл. 1 (40 компонентов), представлена на рис. 4.



Ар, Ар' – ароматические углеводороды, H₆, H₅ – циклоалканы, ИЗО-C₅₋₁₂ – изоалканы, н-C₅₋₁₂ – нормальные алканы, НППУ – непредельные промежуточные продукты уплотнения

Рисунок 4 - Формализованная схема механизма превращения углеводородов на Pt – катализаторах

Показано, что агрегирование компонентов в группы на основе близости их реакционной способности, выражаемой величиной детонационной стойкости, позволяет добиться чувствительности модели к составу сырья. В отличие от агрегирования по гомологическим группам, учитывается основная характеристика целевого продукта в производстве товарных бензинов – октановое число.

Установлено, что максимальная глубина ароматизации сырья и длительность межрегенерационного цикла в результате дезактивации катализатора коксом всегда меньше оптимальной (равновесной) в процессе риформинга со стационарным слоем катализатора. В процессе с движущимся слоем катализатора и непрерывной его регенерацией можно увеличить глубину ароматизации, снизить давление, увеличить объемную скорость подачи сырья и выход риформата. При этом необходимо поддерживать равновесную активность катализатора (условие термодинамического равновесия образования целевых и побочных продуктов уплотнения) за счет его циркуляции (скорости движения катализатора по длине реактора). Активность катализатора изменяется не только по радиусу и во времени, но и по высоте слоя.

В принятую формализованную схему превращений углеводородов кокс был включен одним из компонентов реакций, и, следовательно, количество кокса на катализаторе может быть найдено из уравнения кинетики коксообразования. Было установлено, что активность катализатора в свою очередь зависит от содержания кокса и кратности циркуляции катализатора следующим образом:

$$a_j = A_0 \cdot e^{-\alpha_j \cdot C_{\text{кокс}} / h_{\text{ч}}} \quad (1)$$

Где A_0 – линейная составляющая, определяющая число активных центров, α – коэффициент отравления – нелинейная составляющая, определяющая различную степень дезактивации угловых и реберных атомов при отложении на них кокса; $3 \leq \alpha \leq 5.9$ для металлических центров, $0.3 \leq \alpha \leq 0.52$ для кислотных центров.

Скорость движения катализатора много меньше скорости движения основного потока ($\varphi \ll u$) и поэтому связанными с ним процессами переноса массы и тепла можно пренебречь.

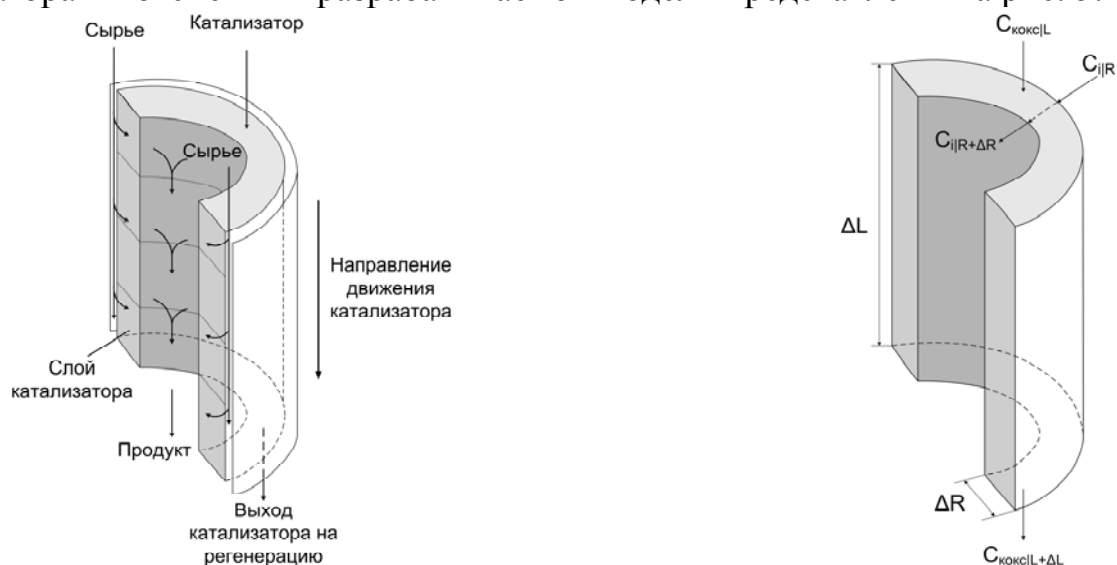
Кратность циркуляции катализатора можно определить по следующему уравнению:

$$h_{\text{ч}} = \frac{u \cdot \rho_{\text{см}}}{\varphi \cdot \rho_{\text{кат}}} \quad (2)$$

Определение гидродинамического режима работы контактного аппарата является важной частью составления математической модели процесса. Было установлено, что для процесса с движущимся слоем катализатора критерий Рейнольдса Re составляет порядка 5, критерий Re_d порядка 700, а критерий Re_T порядка 900. Данные условия соответствуют ламинарному режиму течения жидкости ($Re < 50$), конвективные потоки переноса тепла и массы в слое катализатора значительно преобладают над диффузионными ($Re_d > 200$, $Re_T > 200$). Т.о. можно сделать вывод, что в реакторе наблюдается гидродинамический режим идеального вытеснения.

Расчеты показали, что для промышленных платино-оловянных катализаторов процесса риформинга для разных типов реакций значения модуля Тиле не превышает 1 ($\Phi_i < 1$), а значения фактора эффективности использования зерна катализатора составляет 0,9-1 (N близко к 1). Т.о. в процессе каталитического риформинга бензинов с движущимся слоем катализатора диффузионные осложнения отсутствуют, процесс протекает в кинетической области.

Конструкция реактора каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора и пояснения к разрабатываемой модели представлены на рис. 5.



а) Сегмент реактора с движущимся слоем катализатора

б) Слой катализатора, элементарный объем

Рисунок 5 – Схематичное объемное изображение реактора с непрерывной регенерацией катализатора

Таким образом, с учетом дезактивации катализатора коксом математическая модель процесса каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора представлена следующими уравнениями материального и теплового балансов для компонентов согласно формализованному механизму превращений углеводородов:

$$G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} = -u \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} - \varphi \cdot \frac{\partial C_i}{\partial l} + \frac{1}{l} \int_0^l W_j(l) a_j(l) dl \quad (3)$$

$$\rho^{см} \cdot C_p^{см} \cdot G \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = -u \cdot \rho^{см} \cdot C_p^{см} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} - \varphi \cdot \rho^{кат} \cdot C_p^{кат} \cdot \frac{\partial T}{\partial l} + \sum Q_j \cdot \frac{1}{l} \cdot \int_0^l W_j(l) a_j(l) dl \quad (4)$$

при $z=0$ $C_i=C_{i,0}$, $T=T_{вх}$; при $l=0$ $C_i=C_{i,0}$, $T=T_{вх}$ (на входе в реактор); при $r=0$ $C_i=C_{i,0}$, $T=T_{вх}$

где z – объем переработанного сырья, $м^3$; G – расход сырья, $м^3/ч$; u – линейная скорость потока, $м/ч$; r – радиус слоя катализатора, $м$; l – длина слоя катализатора в реакторе, $м$; φ – скорость движения катализатора, $м/ч$; W_j – суммарная скорость протекания реакций, $моль/(м^3 \cdot ч)$; $\rho^{см}$, $\rho^{кат}$ – плотность смеси и катализатора, $кг/м^3$; $C_p^{см}$, $C_p^{кат}$ – теплоемкость смеси и катализатора, $Дж/(кг \cdot К)$; Q_j – тепловой эффект химической реакции, $Дж/моль$; T – температура, $К$.

В приведенной системе уравнений время пребывания реагентов в реакционной зоне, зависящее от часового расхода сырья G и объема катализатора V , в условиях нестабильной нагрузки промышленной установки по сырью заменено на «приведенное время» $z = G \cdot t$, равное суммарному объему переработанного сырья за время t . Концентрация компонентов изменяется в зависимости от u – скорости движения газо-сырьевой смеси по радиусу слоя катализатора (сырье подается радиально). На содержание компонентов в смеси также влияет φ – скорость движения катализатора по высоте реактора, поскольку содержание кокса в разных слоях катализатора различно, и активность катализатора по-разному изменяется по высоте слоя вследствие протекания процессов коксообразования. Скорость реакций W_j для i -го углеводорода согласно схеме превращений (рис.4) зависит от координаты движения катализатора l и активности катализатора a .

В разработанной математической модели по сравнению с аналогами учтено движение катализатора по ходу реактора и соответствующее изменение его активности по высоте слоя, а также зависимость активности от кратности циркуляции катализатора.

Для проведения расчетов на математической модели были определены значения кинетических параметров процесса риформинга с непрерывной регенерацией катализатора для промышленного Pt-Sn/Al₂O₃ катализатора. Показано, что для Pt-Sn катализатора наибольшее значение имеет скорость изомеризации пятичленных нафтен в шестичленные с последующим дегидрированием циклоалканов до ароматических углеводородов. Также с высокой скоростью протекают реакции изомеризации нормальных парафинов. С ростом молекулярной массы углеводородов энергия связи уменьшается, константы скорости возрастают пропорционально номеру углеводорода в гомологическом ряду. Константы гидрокрекинга более легких углеводородов близки по своим значениям. Для тяжелых углеводородов наблюдается существенное расхождение, причем константа гидрокрекинга нормальных парафинов растет быстрее, чем константа гидрокрекинга изопарафинов. Дегидроциклизация парафинов до пяти- и шестичленных нафтен происходит примерно с одинаковыми скоростями.

Проверка разработанной модели на адекватность реальному процессу была проведена с использованием экспериментальных данных с промышленной установки каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора Л-35-11/1000 (рис. 6). Результаты расчета и эксперимента приведены в табл. 2 и 3.

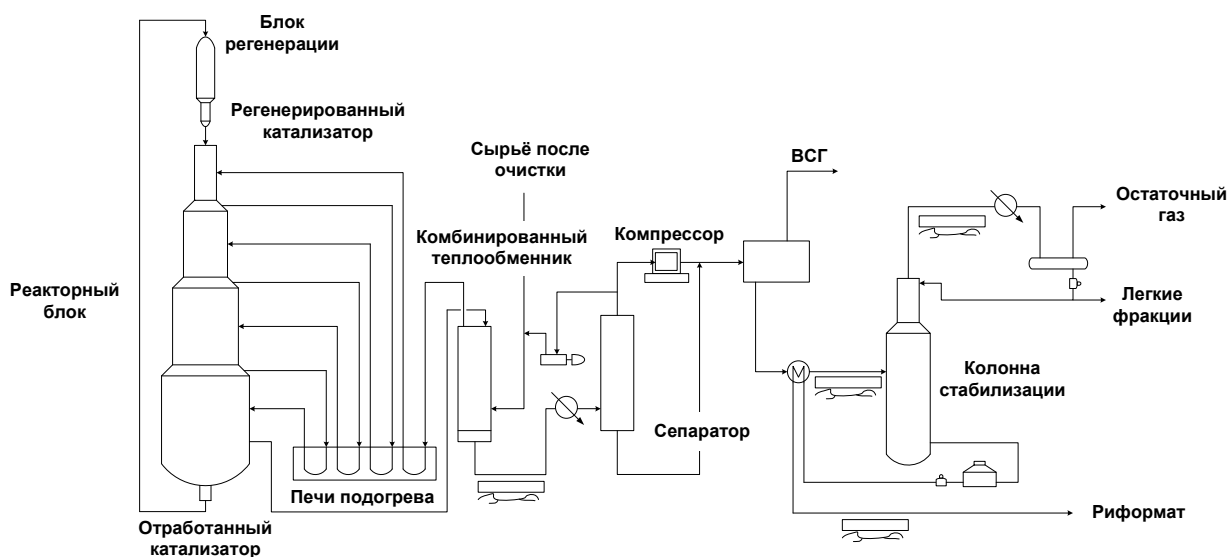


Рисунок 6 – Принципиальная технологическая схема процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора

Таблица 2 - Результаты расчета процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора на математической модели (при $T=510^{\circ}\text{C}$, $p=0,7$ МПа, расход сырья $160 \text{ м}^3/\text{ч}$, кратность циркуляции катализатора $0,008 \text{ м}^3/\text{м}^3$)

Количество атомов углерода молекуле	н-Парафины		и-Парафины		Нафтенy-5		Нафтенy-6		Ароматика	
	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп	расч	эксп
4	1,50	1,53	0,54	0,53	0	0	0	0	0	0
5	1,49	1,51	2,57	2,49	0,21	0,22	0	0	0	0
6	1,85	1,89	5,12	5,07	0,19	0,16	0,11	0,12	5,06	5,07
7	1,33	1,37	5,16	5,11	0,13	0,09	0,09	0,07	20,07	20,09
8	0,32	0,34	1,53	1,49	0,17	0,15	0	0	26,16	26,18
9	0,03	0,04	0,20	0,20	0	0	0	0	20,34	20,35
10	0,16	0,19	0,09	0,09	0	0	0,5	0,56	5,08	5,09
Групповой состав										
Σ	6,68	6,87	15,21	14,98	0,7	0,62	0,7	0,75	76,71	76,78
Октановое число катализата по и.м.						103,2				
Выход продукта						90,35				
Окт*Т на 100 т						93,2				

Таблица 3 – Расчетные и экспериментальные значения содержания кокса на катализаторе после реакторного блока (расчет проведен для условий эксперимента)

Pt-Sn/ γ -Al ₂ O ₃ катализатор	Кокс, % мас.	
	Эксперимент	Расчет
Образец 1	5,54	5,63
Образец 2	4,13	4,03

Показано, что погрешность расчетных и экспериментальных значений не превышает 3 %. Предложенную математическую модель можно использовать для проведения прогнозных расчетов при моделировании процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора (в нашем случае погрешность расчета определяется погрешностью хроматографического анализа).

На математической модели были исследованы основные закономерности протекания процесса каталитического риформинга в реакторе с движущимся слоем (рис. 7,8,9)

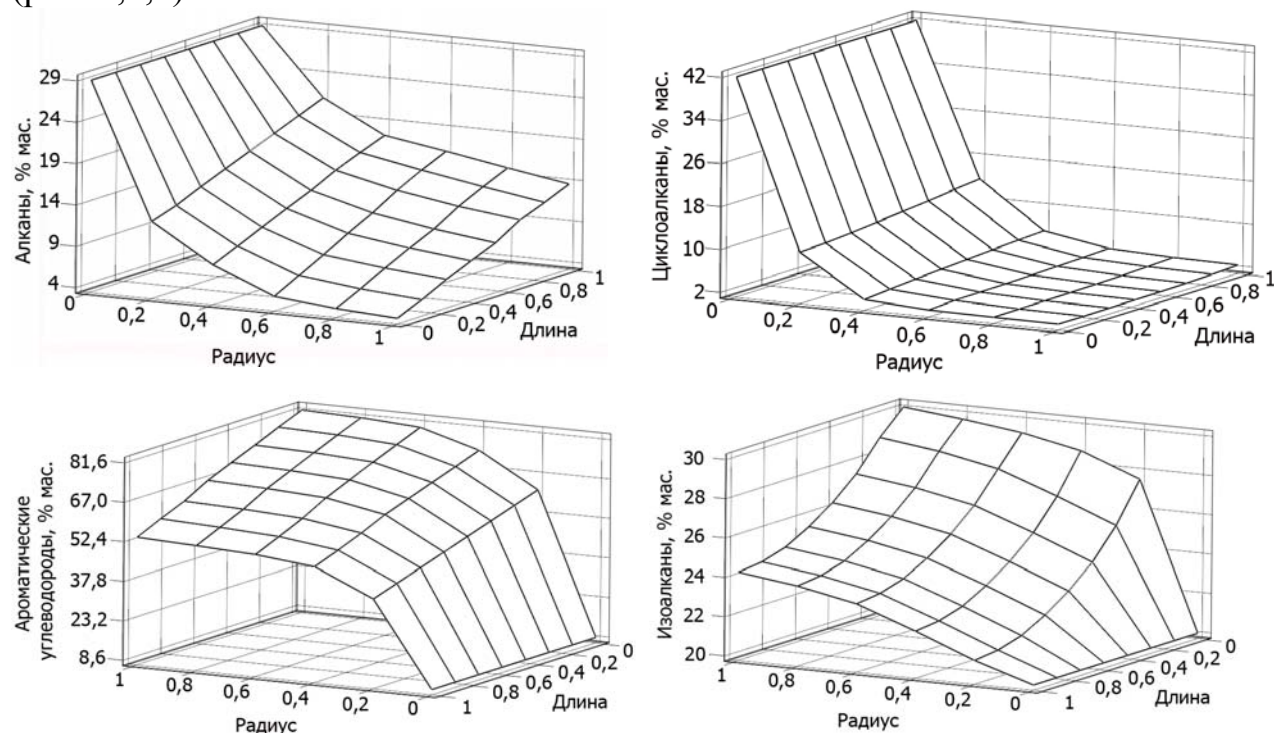


Рисунок 7 – Изменения профиля концентраций реагирующих веществ при прохождении каталитического реактора

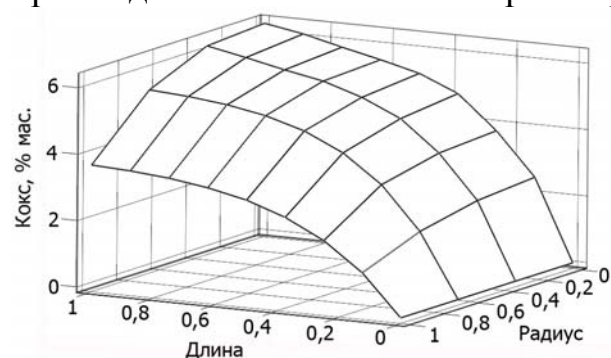


Рисунок 8 - Изменения профиля концентрации кокса при прохождении каталитического реактора

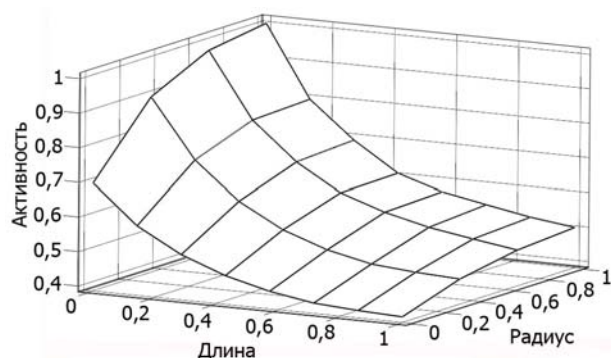


Рисунок 9 - Изменения профиля активности катализатора по объему каталитического реактора

Исследования показали, что при движении реакционной смеси в реакторе с большей скоростью превращение компонентов осуществляется в начале движения сырья по радиусу катализатора, т.к. максимальна температура смеси и время контакта (объем катализатора снижается при движении по радиусу с одинаковым шагом от периферии к центру). По длине слоя катализатора происходит постепенное превращение алканов и нафтенных и образование ароматических углеводородов и изокомпонентов.

Установлено, что концентрация коксовых отложений больше на входе реакционной смеси (по радиусу), так как в этих зонах с высокой скоростью идет дегидрирование нафтен до ароматических соединений, которые являются предшественниками кокса. Значение температуры также максимально в начале движения реакционной смеси. При движении катализатора по высоте реактора происходит кумулятивное накопление кокса на катализаторе. На выходе из реакторного блока концентрация кокса на катализаторе составляет порядка 4 % мас. в центральной и 6 % мас. в периферийной частях реактора. Т.о. неравномерность распределения профиля концентраций реагентов и температуры служит причиной неравномерного распределения кокса по радиусу реактора – разница концентраций кокса между крайними точками составляет 2 % мас. Профиль активности катализатора по объему реактора является точным отражением степени его закоксованности. Показано, что самые высокие значения активности катализатора в верхней части реактора, причем радиально активность ниже в местах ввода реакционной смеси (т.е. для рассматриваемого реального случая ближе к периферии).

На рис. 10 и 11 представлены результаты модельных расчетов концентрации кокса, образующегося на поверхности катализатора в зависимости от его кратности циркуляции.

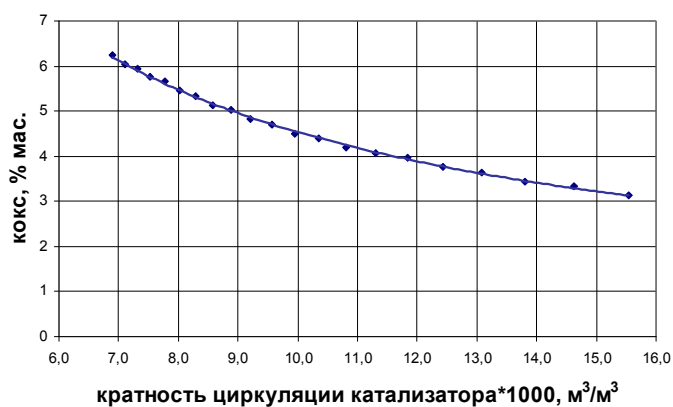


Рисунок 10 – Зависимость содержания кокса на катализаторе на выходе из реакторного блока риформинга от кратности циркуляции катализатора (расчеты на модели)

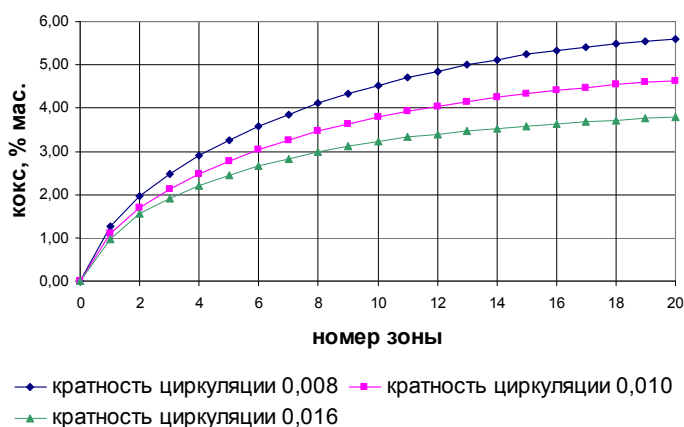


Рисунок 11 – Изменение содержания кокса при движении катализатора по длине реактора для разных значений кратности циркуляции катализатора: $h_{ц1}=0,008 \text{ м}^3/\text{м}^3$; $h_{ц2}=0,010 \text{ м}^3/\text{м}^3$; $h_{ц3}=0,016 \text{ м}^3/\text{м}^3$ (расчеты на модели)

Показано, что при увеличении значения кратности циркуляции катализатора содержание кокса на выходе из реактора уменьшается. Катализатор проходит реактор с более высокой скоростью, активные центры не успевают дезактивироваться и содержание целевых компонентов в риформате возрастает. При увеличении кратности циркуляции катализатора в два раза снижение концентрации кокса составляет порядка 2 % мас. в зависимости от конкретного состава сырьевого потока. Рабочие интервалы кратности циркуляции катализатора – $0,008-0,010 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Для увеличения октанового числа продукта и снижения содержания кокса на катализаторе можно варьировать этим параметром, производя предварительные расчеты на модели.

В третьей главе рассмотрены вопросы по созданию моделирующей системы для расчета процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора, исследовано влияние состава сырья и основных технологических параметров на процесс риформинга.

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.

Разработанная моделирующая система обеспечивает выполнение следующих функций:

- расчет различных технологических режимов работы промышленных установок процесса риформинга бензинов;
- расчет покомпонентного состава риформата с учетом возможности изменения состава сырья;
- расчет выхода и октанового числа продукта – бензина;
- автоматическую обработку хроматографических данных по составу сырья и получаемого продукта;
- расчет текущей активности катализатора процесса каталитического риформинга с непрерывной регенерацией;
- прогнозный расчет параметров процесса с учетом специфики перерабатываемого сырья и технологических условий, а также типа загруженного катализатора;
- исследование влияния режимов работы установки на селективность процессов и коксонакопление;
- определение в режиме реального времени оптимальных технологических параметров проведения процесса на действующем производстве, позволяющее увеличивать объем основной товарной продукции (при требуемом качестве);
- расчет различных вариантов реконструкции действующих установок с целью повышения эффективности их работы.

Было изучено влияние состава сырья на октановое число и выход риформата. Было рассмотрено несколько типов сырья: в первом случае отношение парафины/(нафтены+ароматика) составляет 0,84 — сырье более нафтенистое, в другом случае это отношение равно 1,04 — сырье более парафинистое. Результаты представлены в табл. 4 и 5.

Термодинамическая оценка реакции дегидроциклизации н-гептана в толуол ($\Delta G < 0$) показывает, что преимущественно она будет протекать в сторону образования продукта. Логично предположить, что чем больше содержится гептана в исходном сырье, тем больше будет содержание толуола в конечном продукте (табл. 4).

Таблица 4 - Исследование на модели влияния изменения состава сырья на выход толуола (при $T=510^{\circ}\text{C}$, $p=0,7$ МПа, расход сырья $160 \text{ м}^3/\text{ч}$, кратность циркуляции катализатора $0,008 \text{ м}^3/\text{м}^3$)

Компонент	Отношение парафины / (нафтены+ароматика) для разных типов исходного сырья		
	0,84	0,94	1,04
Содержание в сырье: н-гептан, % мас.	6,178	6,295	6,407
Содержание в риформате: толуол, % мас.	18,500	19,200	19,612
Октановое число (ИМ)	104,1	103,3	102,7
Выход катализата, % мас.	89,88	89,74	89,40

Компонент н-гептан является парафином, следовательно его содержание будет больше в сырье с наибольшим отношением Пар/(Нафт+Аром). Большему содержанию н-гептана в сырье соответствует большее содержание толуола в катализате.

Аналогичное исследование (табл. 5) было проведено для реакции превращения н-октана в диметилбензол (ксилол), так как термодинамически данная реакция возможна ($\Delta G < 0$).

Таблица 5 - Исследование на модели влияния изменения состава сырья на выход ксилолов (при $T=510^{\circ}\text{C}$, $p=0,7$ МПа, расход сырья $160 \text{ м}^3/\text{ч}$, кратность циркуляции катализатора $0,008 \text{ м}^3/\text{м}^3$)

Компонент	Отношение парафины/(нафтены+ароматика) для разных типов исходного сырья		
	0,84	0,94	1,04
Содержание в сырье: н-октан, % мас.	5,563	5,957	6,235
Содержание в риформате: сумма ксилолов, % мас.	18,654	18,904	19,663
Октановое число (ИМ)	104,1	103,3	102,7
Выход катализата, % мас.	89,88	89,74	89,40

Чем больше в сырье н-октана (н-парафинов), тем выше содержание ксилолов в бензине. Снижение октанового числа можно объяснить тем, что по своей природе парафинистое сырье более подвержено побочным реакциям, в результате которых образуются более легкие углеводороды.

Таким образом, анализируя влияние состава сырья на качество конечного продукта, можно сказать, что состав сырья играет существенную роль в процессе каталитического риформинга бензина с непрерывной регенерацией катализатора. Величина содержания каждого компонента в сырье оказывает влияние на такие показатели, как октановое число риформата, выход конечного продукта и содержание ароматических углеводородов, а компьютерная программа на основе математического описания физико-химических закономерностей позволяет количественно оценивать это влияние.

Было проведено исследование влияния изменения температуры и давления на процесс риформинга с непрерывной регенерацией катализатора (табл. 6).

Таблица 6 - Исследование на модели влияния изменения технологических параметров на процесс риформинга с непрерывной регенерацией катализатора

ПРОГНОЗНЫЙ РАСЧЕТ для Р = 0,3 МПа, сырье: отношение парафины/(нафтены+ароматика)= 1,01, н-парафины / изопарафины=1,09; при варьировании температурой входа							
Температура входа, °С	490	495	500	505	510	515	520
Октановое число по исследовательскому методу	101,1	101,8	102,6	103,3	104,1	104,8	105,5
Выход риформата, % мас.	91,93	91,73	91,46	91,24	90,96	90,75	90,49
Содержание ароматики, % мас.	71,81	73,4	75,15	76,74	78,51	80,1	81,8
Степень ароматизации, %	23,38	24,76	26,27	27,66	29,18	30,56	32,01
Степень изомеризации, %	66	67	68	69	70	70	70
ПРОГНОЗНЫЙ РАСЧЕТ для Р = 0,7 МПа, сырье: отношение парафины/(нафтены+ароматика)= 1,01, н-парафины / изопарафины=1,09; при варьировании температурой входа							
Температура входа, °С	490	495	500	505	510	515	520
Октановое число по исследовательскому методу	100,5	101,3	102,1	102,9	103,7	104,4	105,1
Выход риформата, % мас.	91,44	91,15	90,84	90,59	90,26	90,03	89,82
Содержание ароматики, % мас.	70,69	72,49	74,33	75,99	77,85	79,48	81,05
Степень ароматизации, %	22,34	23,92	25,54	27,02	28,65	30,09	31,48
Степень изомеризации, %	62	64	65	66	67	67	67

Примечание: водород в ВСГ — 91%, расход сырья 160 м³/ч, кратность циркуляции катализатора $h_{ц}=0,008 \text{ м}^3/\text{м}^3$ Для расчета использованы исходные данные по составу сырья с промышленной установки Л-35/11-1000 Омского НПЗ

Установлено, что повышение температуры входа сырья на 10 °С дает прирост октанового числа продукта в 1,5-2 пункта. Снижение рабочего давления с 0,7 до 0,3 МПа позволяет добиться повышения октанового числа на величину до 0,6 пункта, концентрации ароматических углеводородов на 1% и выше, выхода риформата до 1 % мас., увеличивается степень ароматизации и изомеризации парафиновых углеводородов, содержащихся в сырье.

Таким образом, оптимальную температуру каталитического риформинга следует подбирать с учетом других параметров процесса, обращая внимание, прежде всего, на качество сырья, катализатора и целевых продуктов. Благодаря компьютерной моделирующей системе становится возможным непрерывно следить за качеством сырья, его составом, отслеживать влияние температуры и давления на процесс, в случае значительного изменения состава сырья рассчитывать и подбирать оптимальный температурный режим, учитывая расход сырья, ВСГ и другие параметры.

Показано, что с повышением температуры в процессе каталитического риформинга при прочих равных условиях уменьшается выход стабильного катализата, повышаются содержание ароматических углеводородов в катализате и его октановое число, а также отложение кокса на катализаторе.

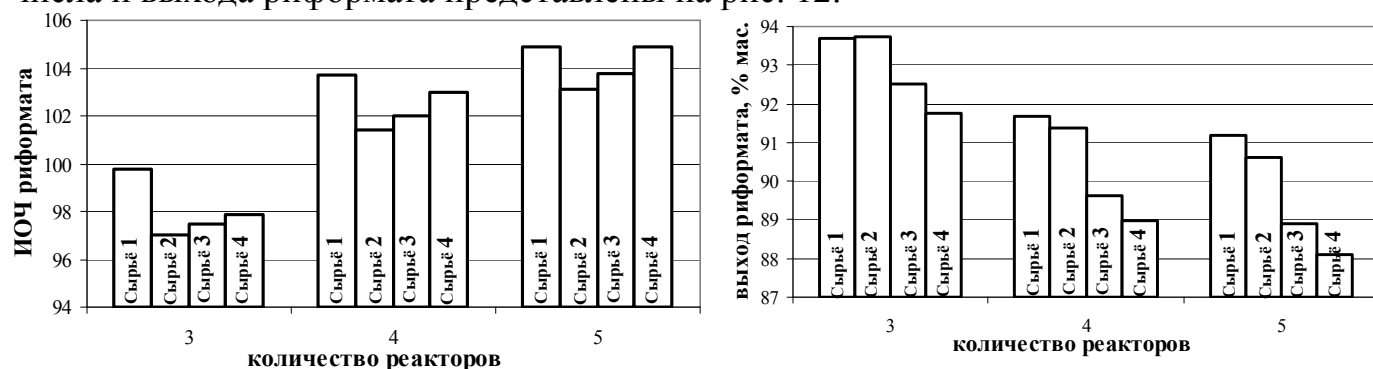
Такая картина характерна для всех дат отбора проб. Следует также отметить, что наиболее идеально для процесса подходят, как показывает расчет, наименьшее давление и высокая температура, но октановое число риформата меняется при этом

незначительно. Поэтому давление около 0,7 МПа и температура 500-510 °С являются оптимальными технологическими условиями. Изменение давления в меньшую сторону и увеличение температуры процесса, тем не менее, дало бы выигрыш в выходе риформата и октановом числе, однако для изменения этих параметров надо учитывать технологические возможности.

Данные табл. 6 наглядно показывают возможности прогнозирования процесса каталитического риформинга с НРК при помощи математической модели процесса и основанной на ней компьютерной программе. Не меняя технологических условий на реально действующей установке, возможно провести вычислительный эксперимент и показать, как, например, понижение давления и повышение температуры скажется на конечных показателях процесса.

В четвертой главе проведены расчеты по оптимизации технологической схемы и конструкции реакторов каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора.

В практике нефтеперерабатывающей отрасли применяются, как правило, установки каталитического риформинга бензинов с числом реакторов с движущимся слоем от 3 до 5. Для определения оптимального количества реакционных аппаратов были проведены расчеты на математической модели. Был установлен характер влияния увеличения числа реакторов от 3 до 5 на такие показатели процесса как октановое число, выход катализата, содержание ароматических соединений и др. Расчет проводился для рабочих условий процесса. Результаты расчета октанового числа и выхода риформата представлены на рис. 12.



Отношение парафины/(нафтены+ароматика): для сырья 1 = 0,50; для сырья 2 = 0,68; для сырья 3 = 1,04; для сырья 4 = 1,58

Рисунок 12 – Влияние количества реакторов в технологической схеме каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора на выход и октановое число риформата

По результатам вычислений увеличение числа реакторов благоприятно влияет на процесс, так как уменьшается перепад температур при переходе из одного реактора в другой, увеличивается время контакта, что влечет за собой увеличение октанового числа, увеличение содержания толуола, ксилола и содержания ароматических углеводородов в целом.

С другой стороны если проводить процесс в реакторном блоке из пяти реакторов в каскадной схеме процесса, то получаемый катализат не сильно отличается по целевым показателям от катализата, полученного при использовании 4 реакторов (при увеличении числа реакторов от 3 до 4 основной показатель качества риформата – октановое число возрастает на 4 пункта, а при переходе от 4-х к 5-ти реакторной схеме – всего на 1 пункт). В свою очередь каскад из 3 реакторов показал наихудшие

результаты, так как в данном случае будет наблюдаться наибольший перепад температур при переходе из реактора в реактор. Поэтому несмотря на то, что увеличение числа реакторов и приближение процесса к изотермическим условиям благоприятно влияет на процесс, в данном случае с учетом экономической составляющей оптимальное количество реакторов будет равно 4.

Дальнейшие исследования показали, что направление движения сырьевого потока в каскаде реакторов также влияет на эффективность процесса. Для определения оптимального направления подачи сырья в реакторах риформинга для процесса с движущимся слоем были проведены расчеты на многозонной математической модели. В многозонной математической модели зоны образуются сечением коаксиальными цилиндрами для учета изменения объемной и линейной скорости газосырьевого потока при движении по радиусу реактора с радиальным вводом сырья (рис. 13). Объем катализатора в реакторах был условно разбит на 4 зоны с одинаковым шагом по радиусу.

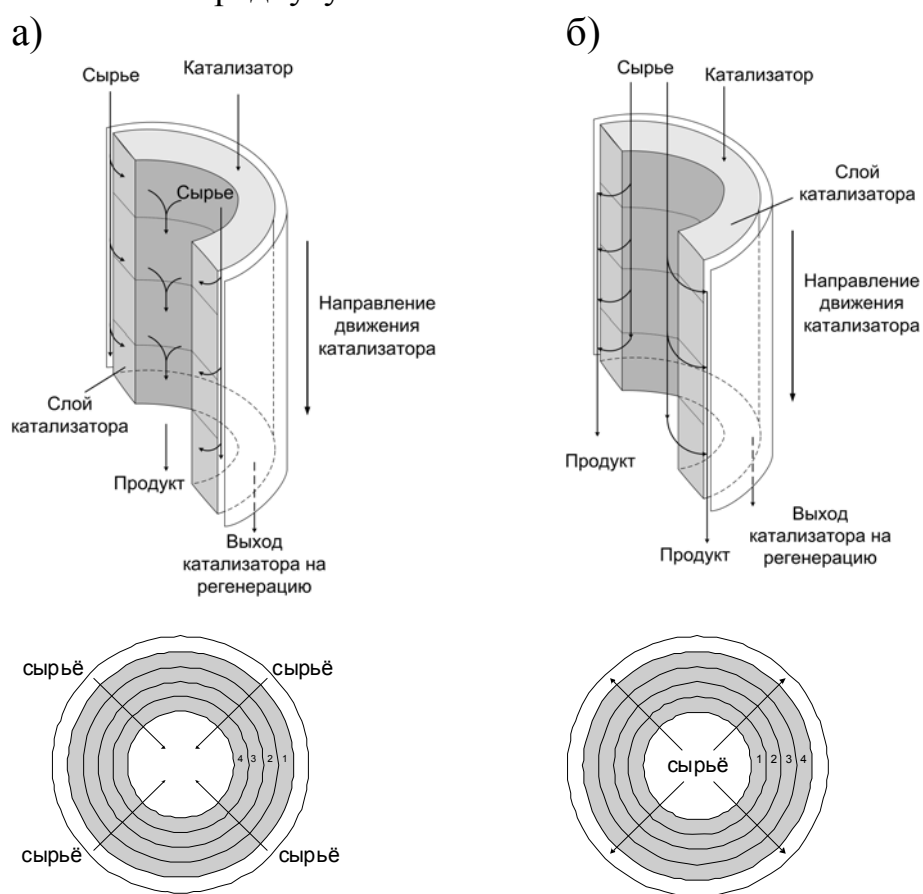


Рисунок 13 - Схематичное объемное изображение сегментов реактора с движущимся слоем катализатора для разных вариантов направления движения сырья: а) к центральной трубе (реализовано на действующих установках), б) от центральной трубы

Объем каждой зоны возрастает при радиальном движении от центра к периферии (следовательно снижается объемная скорость), температура уменьшается, т.к. суммарный тепловой эффект реакций риформинга – отрицательный, процесс эндотермичен. Модель представляет собой систему уравнений материального и теплового балансов по каждому углеводороду и всей совокупности реакций. В пределах каждой зоны изменение концентрации компонентов запишется следующим образом:

$$G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} = -u \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r_n} - \varphi \cdot \frac{\partial C_i}{\partial l} + \frac{1}{l} \int_0^l W_j(l) a_j(l) dl \quad (5)$$

при $z=0$ $C_i=C_{i,0}$, $T=T_{\text{вх}}$; при $l=0$ $C_i=C_{i,0}$, $T=T_{\text{вх}}$ (на входе в реактор); при $r=0$ $C_i=C_{i,0}$, $T=T_{\text{вх}}$

где n – номер зоны реактора; z – объем переработанного сырья, м^3 ; G – расход сырья, $\text{м}^3/\text{ч}$; u – линейная скорость потока, $\text{м}/\text{ч}$; l – длина слоя катализатора в реакторе, м ; φ – скорость движения катализатора, $\text{м}/\text{ч}$; W_j – суммарная скорость протекания реакций, $\text{моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$.

Результаты расчетов по изменению направления подачи сырья (расчеты на модели) представлены на рис. 14.

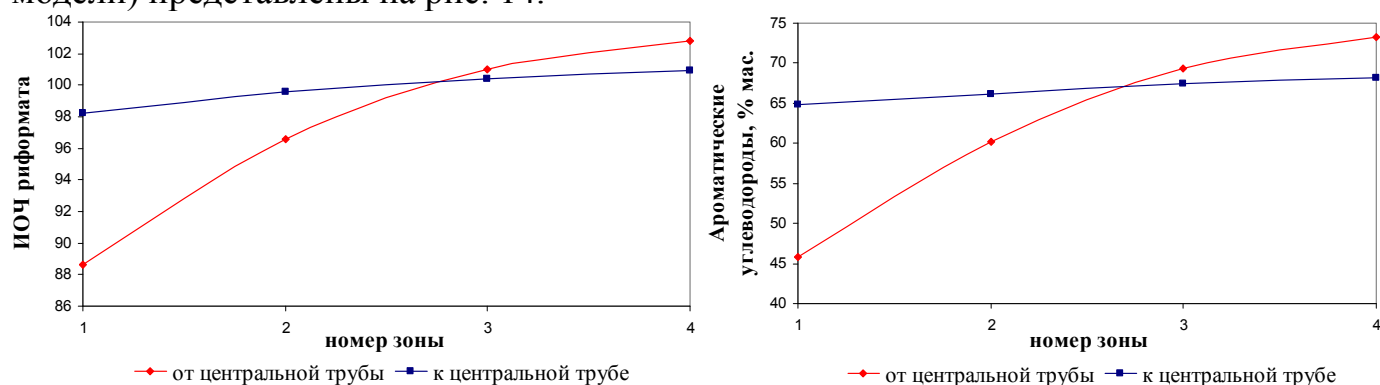


Рисунок 14 - Изменение значения октанового числа потока и выхода ароматических углеводородов при движении сырья от центральной трубы и к центральной трубе

Согласно проведенным расчетам после смены направления движения сырья увеличивается выход ароматических соединений – приблизительно на 5 % мас. Смена направления газосырьевой смеси на движение от центра позволит получать продукт с большим октановым числом при прочих равных параметрах процесса (увеличение ИОЧ порядка 2 пунктов для разных составов исходного сырья и технологических условий). Т.о. для получения катализата с заданной октановой характеристикой для реактора с направлением подачи сырья в центральную трубу можно будет уменьшить жесткость процесса (снизить температуру на 10-15 °С) по сравнению с традиционным вариантом движения сырья в реакторе.

Исследования на модели показали, что реакторные устройства с подачей сырья в центральную трубу приводят к повышению эффективности процесса риформирования. Во-первых, нестационарность процесса коксоотложения определяет то, что поток от центра к периферии приводит к более равномерной дезактивации и, как следствие, к более высокому выходу целевого продукта за счет увеличения степени превращения парафинов и циклопентанов. Во-вторых, высокие значения объемных скоростей в начальных зонах катализатора при движении от центра реактора (движение по раскрывающемуся конусу) компенсируются более высокими температурами. Однако профиль температур быстро падает, так как процесс риформинга эндотермичен. При этом происходит рост октанового числа катализата порядка 2 пунктов.

Выводы:

1. Способ повышения эффективности нефтехимического процесса с непрерывной регенерацией катализатора, основанный на использовании нестационарной модели, учитывающей образование кокса, величину кратности циркуляции и движение слоя катализатора, является новым и позволяет осуществить выбор оптимальной конструкции и режимов работы реакторов с движущимся слоем.
2. Механизм и закономерности образования кокса подтверждаются результатами экспериментальных исследований образцов промышленного Pt-Sn/Al₂O₃ катализатора. В условиях процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией образуется только аморфный кокс (температура выгорания 450-550 °С). Содержание кокса на выходе из реакторного блока составляет 4-6 % в зависимости от состава сырья и условий процесса. Удельная поверхность катализатора существенно снижается в результате проведения большого числа регенераций, а для закоксованного катализатора имеет совсем низкие значения (ниже первоначального значения для свежего катализатора на 22 %).
3. Учет при составлении математического описания процессов образования и накопления кокса и соответствующего изменения активности по длине слоя катализатора отражает влияние состава сырья и технологических режимов на результат риформирования. Увеличение температуры входа сырья на 10 °С дает прирост октанового числа продукта в 1,5-2 пункта. Снижение рабочего давления с 0,7 до 0,3 МПа позволяет добиться повышения октанового числа на величину до 0,6 пункта, концентрации ароматических углеводородов на 1 % и выше, выхода риформата до 1 % мас., увеличивается степень ароматизации и изомеризации парафиновых углеводородов, содержащихся в сырье.
4. Кратность циркуляции катализатора определяющим образом влияет на характеристики получаемого продукта. Учет этого параметра в математической модели позволяет выдавать рекомендации по оптимальным значениям кратности циркуляции в зависимости от состава сырья и технологических условий. Было показано, что увеличение кратности циркуляции катализатора с 0,008 до 0,016 м³/м³ позволяет на 2 % мас. снизить содержание кокса и соответственно добиться более высокой активности катализатора в отношении образования целевого продукта.
5. Компьютерная система, разработанная нами на основе созданной математической модели процесса, позволяет проводить расчет октанового числа и выхода риформата, компонентного содержания смеси, концентрации кокса на выходе из реакторного блока.
6. В отличие от установок со стационарным слоем катализатора, где оптимальное количество реакторов находится в интервале от 3 до 5 единиц, в условиях «жесткого» режима работы реакторов с движущимся слоем оптимальное количество реакторов равно 4 и не зависит от состава перерабатываемого сырья.
7. Реакторные устройства с направлением подачи сырья в центральную трубу повышают эффективность процесса риформирования с непрерывной регенерацией катализатора. Согласно проведенным расчетам смена направления газосырьевой смеси на противоположное позволит получать продукт с большим октановым числом при прочих равных параметрах процесса (увеличение ИОЧ

порядка 2 пунктов для разных составов исходного сырья и технологических условий). После смены направления движения сырья, в отличие от риформинга с неподвижным слоем, увеличивается выход ароматических соединений (до 5 % мас.).

8. Методика расчета реакторного оборудования, основанная на учете реакционной способности углеводородов, изменения активности катализатора по высоте и радиусу слоя, позволяет оптимизировать направление подачи сырьевого потока в реакторах процесса каталитического риформинга с непрерывной регенерацией.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК)

1. Иванчина Э. Д., Кравцов А. В., Чеканцев Н. В., Шарова Е. С., Гынгазова М. С. Ресурсоэффективность применения моделирующих систем на физико-химической основе в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2011 - №. 2 - С. 3-6
2. Гынгазова М.С., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Короленко М.В., Уваркина Д.Д. Кинетическая модель процесса каталитического риформинга бензинов в реакторах с движущимся слоем катализатора //Катализ в промышленности, 2010. - т. - № 6. - с. 41-48
3. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Храпов Д.В., Короленко М.В., Гынгазова М.С. Применение компьютерной моделирующей системы для оценки влияния технологических параметров и углеводородного состава сырья в процессе риформинга с непрерывной регенерацией катализатора //Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2009. - т. - № 10. - с. 13-19
4. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Чеканцев Н.В., Гынгазова М.С. Учет реакционной способности углеводородов и потенциала катализатора в инновационных технологиях мониторинга промышленных процессов риформинга и изомеризации бензинов //Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2008. - т. - № 10. - с. 27-31

Доклады на конференциях и форумах

5. Gyngazova M.S., Kravtsov A.V., Ivanchina E.D., Korolenko M.V. Reactor modeling and simulation of moving-bed catalytic reforming process //CHEMREACTOR-19: XIX International Conference on Chemical Reactors - Vienna, Austria, 5-9 сентября 2010. - Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН - с. 364-365
6. Gyngazova M.S., Kravtsov A.V., Ivanchina E.D., Abramini A.L. Computer modeling of catalytic reforming process in moving-bed reactor with continuous catalyst regeneration //Abstracts XVIII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-18 - Malta, September 29 – October 3, 2008. - Новосибирск: Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН - с. 127-128
7. Гынгазова М.С., Короленко М.В., Калинин О.Ю., Уваркина Д.Д. К вопросу о моделировании процесса каталитического риформинга бензинов в реакторах с движущимся слоем катализатора //Нефтегазопереработка - 2010: материалы Международной научно-практической конференции - Уфа, 25-28 мая 2010. - Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2010. - с. 247-248
8. Гынгазова М.С., Молотов К.В., Нгуен Тиен Тхак, Короленко М.В., Калинин О.Ю., Уваркина Д.Д. Оценка эффективности вариантов модернизации установок

каталитического риформинга бензинов методом математического моделирования //Труды 10-го Петербургского межд. Форума ТЭК– С.-Петербург, 24-26 марта 2010. – С.-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2010.-с.55-58

9. Гынгазова М.С., Короленко М.В., Нгуен Тиен Тхак, Уваркина Д.Д. Моделирование реактора каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора //Химия под знаком СИГМА: Всероссийская молодежная школа-конференция - Омск, 16-24 мая 2010. - Омск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2010. - с. 226-227
10. Гынгазова М.С., Чеканцев Н.В., Короленко М.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Развитие подхода к построению кинетических моделей многокомпонентных процессов нефтепереработки //Приоритетные направления современной российской науки глазами молодых ученых: Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов - Рязань, 4-6 ноября 2009. - Рязань: Ряз. гос. ун-т им. С.А. Есенина, 2009. - с. 300-301
11. Гынгазова М.С., Короленко М.В. Применение метода математического моделирования для расчета возможности реконструкции установок каталитического риформинга бензинов под процессы с непрерывной регенерацией катализатора //9-ый Петербургский Международный Форум ТЭК - Санкт-Петербург, 25-27 марта 2009. - Санкт-Петербург: РЕСТЭК, 2009. - с. 63-67