

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**КОМПЬЮТЕРНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ
РАБОТЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССОВ РИФОРМИНГА
И ИЗОМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ
БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2010

УДК 665.644(075.8)

ББК 35.51я73

К63

Авторы

*А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Е.С. Шарова,
Н.В. Чеканцев, Д.С. Полубоярцев*

К63

Компьютерное прогнозирование работы промышленных катализаторов процессов риформинга и изомеризации углеводородов бензиновой фракции: учебное пособие / А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Е.С. Шарова, Н.В. Чеканцев, Д.С. Полубоярцев; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 129 с.

В учебном пособии изложены методологические основы компьютерного прогнозирования работы промышленных катализаторов. Анализируется современное состояние кинетического описания процессов переработки углеводородного сырья и рассмотрена реализация компьютерной моделирующей системы для выбора и оценки эффективности Pt-катализаторов.

Предназначено для студентов химико-технологических специальностей, также будет полезно научным работникам, решающим задачи повышения эффективности химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств.

УДК 665.644(075.8)
ББК 35.51я73

Рецензенты

Кандидат химических наук
заведующий ЦЗЛ «Киришинефтеоргсинтез»
Г.В. Костина

Кандидат технических наук,
начальник службы по утилизации попутного нефтяного газа
ООО «Норд Империял»
А.В. Корниенко

© ГОУ ВПО «Томский политехнический университет», 2010

© Кравцов А.В., Иванчина Э.Д.,
Шарова Е.С., Чеканцев Н.В.,
Полубоярцев Д.С., 2010

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ КИНЕТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ НА Pt-КАТАЛИЗАТОРАХ.....	6
1.1. Основные этапы развития технологии каталитического риформинга бензинов	8
1.2. Методы исследования кинетических закономерностей процесса каталитического риформинга бензинов	15
1.2.1. Инструментальные методы.....	16
1.2.2. Кинетические методы	17
2. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ ..	23
2.1. Основы описания кинетических закономерностей многокомпонентных реакций превращения углеводородов на Pt-катализаторах	23
2.2. Решение обратной кинетической задачи	29
2.2.1. Оценка энтропийных и энтальпийных характеристик превращения углеводородов на Pt-катализаторах	32
2.2.2. Численная оценка интервалов изменения энтропийных и энтальпийных свойств Pt-контактов	45
3. КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛИРУЮЩАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ВЫБОРА И ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ.....	50
3.1. Программные модули компьютерной системы для тестирования, выбора и оценки эффективности катализаторов.....	51
3.2. Построение базы данных для компьютерного анализа промышленных катализаторов риформинга	59
3.3. Работа с компьютерной моделирующей системой процесса каталитического риформинга углеводородов бензиновой фракции	62
3.3.1. Ввод данных	62
3.3.1.1. Набор данных в автоматическом режиме	62
3.3.1.2. Набор данных в ручном режиме.....	63
3.3.2. Расчеты, проводимые при мониторинге установок риформинга бензиновой фракции	71
3.3.2.1. Расчет текущей активности катализатора.....	71
3.3.2.2. Расчет оптимальной активности катализатора	72
3.3.2.3. Исследование влияния состава сырья	73
3.3.2.4. Расчет скорости дезактивации катализатора	73
3.3.2.5. Прогноз активности катализатора.....	74

3.3.2.6. Исследование влияния режимов.....	75
3.3.2.7. Исследование катализаторов	76
4. ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ТЕСТИРОВАНИЮ И ВЫБОРУ ТИПА Pt-КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗРАБОТАННОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ СИСТЕМЫ	84
4.1. Выбор оптимального платиносодержащего катализатора риформинга	85
4.2. Оптимизация технологической схемы процесса каталитического риформинга с учетом углеводородного состава сырья и специфики технологии НПЗ.....	91
4.3. Оценка влияния технологических условий ведения процесса на эффективность эксплуатации контакта	95
5. ПРОЦЕСС ИЗОМЕРИЗАЦИИ.....	101
5.1. Технологические схемы реакторных узлов процесса изомеризации пентан-гексановой фракции	101
5.1.1. Процесс изомеризации на цеолитном катализаторе с рециклом по н-пентану (CKS ISOM)	101
5.1.2. Двухреакторная схема процесса изомеризации на хлорированном катализаторе с рециркуляцией низкооктановых компонентов (процесс Penex).....	104
5.1.3. Трехреакторная схема процесса изомеризации на оксидном катализаторе СИ-2.....	105
5.2. Промышленные катализаторы изомеризации парафиновых углеводородов	107
5.2.1. Цеолитные катализаторы.....	108
5.2.2. Хлорированные катализаторы.....	108
5.2.3. Катализаторы на основе сульфатированной двуокиси циркония	109
5.3. Формализация механизма процесса изомеризации легких алканов при построении математической модели	110
5.3.1. Химизм процесса.....	112
5.3.2. Проверка гидродинамического режима по критериям подобия.....	114
5.4. Разработка математической модели и решение обратной кинетической задачи	116
5.4.1. Проверка модели на адекватность сходимости.....	119
5.5. Тестирование катализаторов процесса изомеризации	121
Список литературы	126

ВВЕДЕНИЕ

Процесс каталитического риформинга и изомеризации в промышленности используются для получения высокооктановых бензинов и ароматических углеводородов уже более 50 лет. В настоящее время эти процессы являются одними из базовых процессов нефтепереработки. Уровень технологии, техническая и экономическая эффективность этих процессов во многом определяют эффективность производства товарных бензинов в целом. При этом определяющим фактором эффективности процесса риформинга является стабильность и активность работы Pt-катализаторов. По этой причине понятно то внимание, которое уделяется в экономически развитых странах совершенствованию технологий риформинга и разработке более эффективных катализаторов. Внедрение полиметаллических катализаторов третьего поколения обеспечило возможность производства высокооктановых бензинов и позволило более чем в два раза продлить длительность межрегенерационного цикла. Однако до настоящего времени сопоставимая оценка активности, селективности и стабильности Pt-контактов осуществляется с применением лабораторных кинетических методов с последующим их тестированием на опытно-промышленных и даже промышленных установках.

Вместе с тем, развитие методов математического моделирования в практике кинетического и технологического анализа процессов обеспечивает возможность оценки кинетических параметров различных контактов методом решения обратной кинетической задачи и прогнозирования показателей текущей и стационарной активности, избирательности и длительности межрегенерационного пробега в условиях промышленной эксплуатации с учетом конструкционных особенностей реакторного блока и компонентного состава сырья.

Таким образом, стало возможным решение актуальной проблемы обоснованного выбора и сравнительной оценки эффективности Pt-катализаторов на основе разработанной нестационарной кинетической модели процесса риформинга, учитывающей физико-химические закономерности превращения углеводородов на поверхности контакта и технологические особенности промышленной установки, а также внутризаводской базы данных по этому процессу.

Точность расчетов и получение достоверных результатов определяется правильностью формирования формализованного механизма многокомпонентного процесса каталитического риформинга на Pt-катализаторах путем агрегирования углеводородов по принципу близости их реакционной способности и учетом нестационарности кинетических параметров катализатора вследствие его дезактивации за счет физического старения, отравления и коксообразования.

1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ КИНЕТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ НА Pt-КАТАЛИЗАТОРАХ

Формирование российской нефтепереработки совпало с периодом ужесточения мировых требований к качеству нефтепродуктов, впервые было сформулировано понятие «экологически чистые моторные топлива». Низкая загрузка сырьем мощностей (58,8 % на 2001 г.) привела к перерасходу энергии и материалов, избыточности персонала и снижению эффективности работы нефтеперерабатывающих заводов в целом. Это позволило выводить из эксплуатации физически и морально устаревшие установки, что создает прекрасные предпосылки для преобразования технологической структуры и повышения эффективности отечественной нефтепереработки в целом.

По мере становления нефтяных компаний российские нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) освобождались от устаревших избыточных мощностей первичной переработки и совершенствовали технологическую структуру вторичных процессов. Особенно заметно возросли темпы совершенствования технической базы нефтепереработки после 1995 г., но для достижения мирового уровня еще предстоит значительно наращивать мощности вторичных процессов нефтепереработки (табл. 1).

Таблица 1

Глубина переработки нефти в странах

Мощность процесса	Мир в целом	Россия	США	Западная Европа	Япония
Первичной переработки нефти млн т/г	4059,6	273,1	831	739,6	244,8
Углубленной переработки нефти, % к мощности первичной переработки	40,7	20,1	71,7	42,7	29,3
каталитический крекинг	17,9	5,9	35,9	15,7	17,1
гидрокрекинг	5,6	0,4	9,3	6,3	3,5
термокрекинг-висбрекинг	5,3	5,3	0,4	12,3	-
коксование	5,5	1,9	14,7	2,6	2,1
производство битума	2,7	3,7	3,7	3,0	2,9
масел	1,0	1,5	1,1	1,0	0,9
прочих	2,7	1,4	6,6	1,8	2,8
Повышающие качество продукции, % к мощности первичной переработки	45,0	36,4	75,0	60,0	88,6
риформинга	11,8	11,3	18,6	12,6	12,9
гидроочистки бензиновых фракций	4,4	-	4,6	10,7	3,3
дистиллятов	20,9	24,5	38,5	27,1	48,2
остатков и тяжелого газойля	4,4	0	4,1	5,7	23,1
алкилирования	1,9	0,1	5,8	1,3	0,7
изомеризации	1,3	0,4	2,7	2,2	0,3
производство метилтретбутилового эфира	0,3	0,06	0,7	0,4	0,1
Все вторичные (K_p), % к мощности первичной переработки	85,7	56,46	146,7	102,7	117,9
Индекс НЕЛЬСОНА	-	5,2	11,7	8,3	-

Главной проблемой дальнейшего увеличения производства бензина является соблюдение экологических требований, предъявляемых к моторным топливам при сохранении высокого октанового числа (ОЧ) на уровне 98–100 пунктов по исследовательскому методу (ИМ). Они регламентируют постепенный отказ от использования канцерогенного тетраэтилсвинца, снижение содержания бензола до 1 % масс., ароматических углеводородов – до 30 % масс. (в США – до 25 % масс.). Что обуславливает наблюдаемую мировую тенденцию по модернизации существующих установок (прежде всего полурегенеративного типа) с ужесточением технологического режима (снижение давления, увеличение октанового числа продукта до 96–100 (ИМ)), при этом снижение давления на установках с неподвижным слоем катализатора до 1,0–1,2 МПа приводит к резкому уменьшению межрегенерационного цикла. Другой вариант модернизации установки данного типа – дооборудование реактором с непрерывной регенерацией, при этом в первых реакторах снижается жесткость и увеличивается срок службы катализатора.

Тенденции по повышению эффективности установок риформинга в России носят несколько другой характер, поскольку предъявляются более мягкие экологические требования к качеству бензина и существует потребность в производстве риформата с ОЧ = 95 (ИМ), а в будущем до 98–100 (ИМ).

Основная часть отечественных установок предназначена для выпуска катализата с ОЧ = 95 (ИМ), а для использования современных высокоэффективных полиметаллических катализаторов (при давлении 1,5 МПа) предназначены лишь несколько установок. Это объясняется тем, что большинство установок риформинга строилось в 60–70-е годы, которые уже морально и физически устарели.

Тем не менее, в последнее время наметилась тенденция по реконструкции отечественных установок, поскольку при небольших затратах даже устаревшие установки могут вырабатывать риформат с ОЧ = 95 (ИМ). Например, реконструкция установки Л-35-11/300 на Рязанском НПЗ состояла в замене аксиального ввода сырья в реакторах на радиальный, установок дополнительного реактора риформинга и дожимных компрессоров, а также в замене печи и части теплообменного оборудования. Данные мероприятия в сочетании с использованием эффективного катализатора ПР-51 обеспечили получение риформата с ОЧ = 95–97 (ИМ) и выходом целевого продукта 86–88 % масс. в пересчете на сырье. Подобные реконструкции проведены на установках Л-35-11/1000 Ангарского НПЗ и ЛЧ-35-11/600 ООО «КИНЕФ».

Кроме того, на Ново-Уфимском НПЗ в 1997 году завершена реконструкция установки Л-35-11/1000 под комбинированный процесс – дуалформинг (лицензия Французского института нефти) с дооборудованием реакторным блоком с непрерывной регенерацией катализатора, что позволило получить риформат с ОЧ до 100 (ИМ). В зависимости от требований рынка установка может работать и по ароматическому варианту.

Произведена реконструкция установки Л-35-11/1000 ОАО «Сибнефть» – Омский НПЗ под процесс с непрерывной регенерацией катализатора (лицензия «UOP») с получением риформата с ОЧ до 100–102 (ИМ). В ОАО «ЛУКОЙЛ-Нижегородоргсинтез» завершено строительство установки с непрерывной регенерацией мощностью 1 млн тонн в год. ОАО «Славнефть-Ярославльнефтеоргсинтез» также планирует строительство установки с непрерывной регенерацией мощностью 600 тыс. тонн в год. Следует отметить, что строительство установок с непрерывной регенерацией требует больших капиталовложений, например, реконструкция установки Л-35-11/1000 ОАО «Сибнефть» – Омский НПЗ оценивается в 67 млн долларов, а вариант реконструкции под процесс дуалформинга оценивается в 50 % стоимости технологии с непрерывной регенерацией катализатора.

Таким образом, в настоящее время трудно найти завод, технология переработки нефти на котором не предусматривала бы каталитическое риформирование. В связи с чем каталитический риформинг прочно занял место базового процесса современной нефтепереработки.

1.1. Основные этапы развития технологии каталитического риформинга бензинов

Технологические разновидности процесса каталитического риформинга подразделяются по способу проведения регенерации катализатора. Подавляющее большинство установок описывают тремя технологиями: со стационарным слоем катализатора, процессы с циклической и непрерывной регенерацией катализатора.

Первая установка риформинга пущена по лицензии фирмы «UOP» в 1949 г. Это был «полурегенеративный платформинг», т. е. каталитический риформинг на алюмоплатиновом катализаторе в реакторах со стационарным слоем и с периодической остановкой установки для регенерации катализатора (табл. 2). По данному варианту в настоящее время работает наибольшее количество установок: процесс платформинга фирмы «UOP» применяется на 600 установках, магнаформинг фирмы «Энгельгард» осуществляется более чем на 150 установках, про-

цесс ренийформинг фирмы «Шеврон» используется более чем на 70 установках, технология Французского института нефти лицензирована более чем на 60 установках мира.

Таблица 2

Развитие процесса каталитического риформинга

Процесс	Фирма, разработавшая процесс	Дата пуска первой установки
Платформинг (полурегенеративный)	UOP	1949 г.
Синклер-Бейкер (полурегенеративный)	Sinclair-Baker	1952 г.
Гудриформинг (полурегенеративный)	Houdry	1953 г.
Ультраформинг (с периодической регенерацией)	Exxon	1953–1956 гг.
Пауэрформинг (с периодической регенерацией)	IFP (Французский институт нефти)	1954 г.
Каталитический риформинг (с периодической регенерацией)	IFP	1964 г.
Магнаформинг (с периодической регенерацией)	Atlantic Richfield	1967 г.
Рениформинг (полурегенеративный)	Chevron	1970 г.
Платформинг (с непрерывной регенерацией)	UOP	1971 г.
Каталитический риформинг (с непрерывной регенерацией)	IFP	1973 г.
Аротайзинг (с непрерывной регенерацией)	IFP	1977 г.

В России практически все установки риформинга (за исключением двух – в Уфе и Омске) работают с периодической регенерацией катализатора. За пятьдесят лет своего существования данный процесс претерпел ряд усовершенствований; в результате чего повысилось качество катализатора, оптимизировался и ужесточился режим стадий риформинга, регенерации и реактивации катализатора, принципиально изменились конструкции отдельных аппаратов, технологическое оформление процесса, условия пуска и подготовки установок к ремонту. Это стало возможно только благодаря столь же непрерывному совершенствованию катализаторов риформинга. В целом, следует выделить три основных поколения развития процесса.

На первом этапе развития процесса каталитического риформинга широко применялись алюмоплатиновые катализаторы на основе фторированного оксида алюминия (АП-56). В соответствии с этим было распространено два типа установок: для риформинга фракций 62–105 °С под давлением 2 МПа с целью получения бензола и толуола. На установках

риформинга при переработке широких бензиновых фракций с суммарным массовым содержанием нафтенных и ароматических углеводородов 35–37 % с целью получения высокооктановых компонентов моторных топлив в среднем поддерживалось давление около 3,5 МПа, объемная скорость подачи сырья – $1,5 \text{ ч}^{-1}$, максимальная температура – 520–530 °С. Такое высокое давление в сочетании с высокой кратностью циркуляции водородсодержащего газа было необходимо, чтобы подавить процесс образования кокса на катализаторе и обеспечить приемлемую длительность межрегенерационного цикла. Октановое число получаемого компонента бензина находилось на уровне 75 по моторному методу (ММ). Содержание серы в перерабатываемом сырье достигало 0,1–0,15 % масс. В указанных условиях ароматизации подвергались только нафтенные углеводороды, а парафиновые – изомеризации и гидрокрекингу.

Переход к переработке гидроочищенного сырья (сооружение блоков типа Л-24/300 для установок Л-35-5 и Л-35-6, ввод в действие установок Л-35-11/300 и Л-35-11/600 с блоками гидроочистки) позволил снизить содержание контактных ядов, особенно серы (до 20–50 мг/кг), что вовлекло в реакцию дегидроциклизации некоторое число парафиновых углеводородов (10–20 % масс.) и повысило октановое число риформатов до 76–80 (ИМ).

Второй этап развития процесса риформинга связан с внедрением хлорсодержащего алюмоплатинового катализатора АП-64, приготовленного на основе хлорированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для его внедрения потребовалось дальнейшее понижение содержания серы в сырье риформинга (до 5–10 мг/кг), а также нормирование концентрации водяных паров и возможность подачи хлорорганических веществ в зону реакции.

Использование промотированных хлором катализаторов и изменение технологии процесса позволили значительно интенсифицировать реакции дегидроциклизации парафинов (до 40 % масс. ароматических углеводородов при этих условиях образуются из парафинов) и достичь производства риформата с октановым числом 92–95 (ИМ).

Применение промотированных хлором катализаторов обуславливается низкой влажностью в системе риформинга и поддержанием необходимой концентрации хлора на поверхности катализатора, поэтому при переводе установок на новые катализаторы были усилены узлы отпарки гидрогенизатора, смонтированы дозировочные насосы для подачи хлорорганических соединений в реакторы, установлены адсорберы для осушки циркуляционного газа блоков риформинга.

Одновременно для получения высокооктановых компонентов бензиновых фракций сооружались установки типа ЛГ-35-11/300-95,

ЛЧ-35-11/600, Л-35-11/1000, а для получения бензола и толуола – установки Л-35-8/300 и ЛГ-35-8/300.

Третий этап развития процесса каталитического риформинга связан с применением высокостабильных полиметаллических катализаторов.

Использование полиметаллических катализаторов потребовало более глубокой очистки сырья от серы и других каталитических ядов (содержание серы и азота менее 1 мг/кг, влаги – менее 5 мг/кг), применения особых приемов вывода катализаторов на режим, связанных с их восстановлением и осернением, поддержанием оптимального содержания хлора на поверхности катализаторов в цикле реакций. На данном этапе развития процесса риформинга основополагающее значение приобретают методы и условия активации дезактивированного катализатора (оксихлорирования и осернения) в предпусковой период.

Добавление дополнительных металлов – рения, олова, ванадия и т. д. привело к увеличению стабильности платинового контакта вследствие его модифицирования. Это позволило в 1,5–1,7 раза снизить содержание платины, а также снизить рабочее давление на блоке риформинга до 1,5–2,5 МПа на установках с неподвижным слоем катализатора и до 0,6–1,2 МПа на установках с движущимся слоем катализатора, при этом выход риформата, по сравнению с моноплатиновыми катализаторами, увеличивается на 6–8 % масс.

Высокая стабильность полиметаллических катализаторов и хорошая регенерационная способность обеспечивают большие сроки их службы. Преимущества полиметаллических катализаторов не могут быть использованы в полной мере на действующих установках. Так, возможности снижения рабочего давления при неизменной производительности по сырью ограничены: давление на установках типа 35-6 и 35-8 может быть снижено от 2,0 до 1,5 МПа, а на установках типа 35-11 – от 3,0–3,5 до 2,5–2,8 МПа.

Преимущества полиметаллических катализаторов могут быть в значительно большей мере использованы на вновь сооружаемых и вошедших в эксплуатацию установках ЛЧ-35-11/1000, которые позволяют осуществлять процесс риформинга под давлением 1,5 МПа при длительности межрегенерационного цикла около года. На такой установке массовый выход риформата с октановым числом 95 (ИМ) на 6–7 % выше, чем на установке Л-35-11/1000, рассчитанной для работы под давлением 3,0–3,5 МПа.

Основные этапы развития связаны с укрупнением единичной мощности, оптимизацией распределения объема катализатора по отдельным реакторам (1:2:6), усовершенствованием стадий подготовки сырья, ре-

генерации, оксихлорирования, осернения катализатора, использованием более современного оборудования и приборов для контроля за процессом. Но главным образом, этапы совершенствования установок риформинга связаны с переходом на более стабильные и активные современные марки катализаторов, что и позволило при сохранении длительности межрегенерационного периода в 1 год повысить октановое число бензина с 75 (ММ) до 95 пунктов (ИМ) на современных установках. Таким образом, развитие технологии процесса риформинга в первую очередь обуславливается совершенствованием каталитических контактов. Именно каталитические свойства применяемых контактов определяющим образом влияют на эволюцию и совершенствование процесса риформинга в целом.

Таблица 3

Сравнительный анализ кинетики превращения углеводородов на различных катализаторах

Марка катализатора	Год разработки	Химический состав, % масс.		Дисперсность	Доля ароматизации парафинов, %
		Pt	Re		
АП-56	1954	0,55	–	0,3–0,4	менее 5
АП-64	1964	0,62	–	0,6–0,7	15–20
КР-104	1978	0,36	0,2	0,7–0,8	18–22
КР-108	1982	0,36	0,36	0,75–0,85	20–25
Зарубежный	1994	0,3	0,3	0,9	30–35
ПР-51	1995	0,25	0,3	0,9	35–40
ПР-71	2004	0,23	0,35	0,9	40–47

В 90-е годы со снятием политических и экономических барьеров на российский рынок катализаторов риформинга вышли зарубежные компании: американская компания «UOP», французская «Прокатализ» и компания «Крайтерион», принадлежащая нефтяной компании «Шелл», и др. В России конкуренцию им составляют компания «Промышленные катализаторы», принадлежащая ОАО «ТНК» (бывшая Рязанская катализаторная фабрика), и Ангарская катализаторная фабрика, принадлежащая компании НК «ЮКОС». В настоящее время российскими катализаторами загружено только 25–30 % установок, контролируемых российскими нефтяными компаниями. Таким образом, в настоящее время на катализаторном рынке наблюдается жесткая конкуренция. При этом каждая катализаторная фирма стремится максимально увеличить активность и стабильность производимых катализаторов при снижении доли редких и драгоценных металлов, и, как следствие, снижение его себестоимости. При этом современные платиновые катализаторы, содержа-

щие меньшее количество платины в 1,5–2,0 раза (табл. 3), обладают повышенной активностью и стабильностью, удельной поверхностью, что способствует увеличению их эксплуатационных свойств и, как следствие, приводит к снижению себестоимости катализатора.

Таким образом, содержание платины в катализаторах постепенно снижается (табл. 4). В современных полиметаллических катализаторах обычно содержится 0,2–0,3 % платины по массе. В процессе развития катализаторов наблюдается постепенное снижение активного металла, например в серии КР снижение произошло на 0,3 % масс.

Таблица 4

Характеристики катализаторов риформинга, производимых
российскими фирмами

Марка	Содержание, % масс.		Насыпная плотность, кг/м ³	Диаметр (мм) и вид гранул	Носитель	Год ввода в эксплуатацию
	платины	других металлов				
АП-56	0,52–0,58	–	580–680	2,6–3,0	Al ₂ O ₃	–
АП-64	0,60–0,64	–	580–680	2,6–3,0	Al ₂ O ₃	–
КР-104А	0,36	Cd _{0,25} +Re _{0,2}	640	2,8 экструдат	γ-Al ₂ O ₃	1976
КР-106	0,36	–	640	2,8 экструдат	γ-Al ₂ O ₃	1977
КР-108	0,36	Cd _{0,25} +Re _{0,36}	640	2,8 экструдат	γ-Al ₂ O ₃	1978
КР-108У	0,36	Re 0,36	700	1,9 экструдат	γ-Al ₂ O ₃	–
КР-110	0,36	Cd _{0,25} +Re _{0,2}	640	2,8 экструдат	γ-Al ₂ O ₃	1980
КР-200	0,26	0,40–0,44	660	2,8 экструдат		
КР-201	0,30	0,30	660	2,8 экструдат		
ШПР-2А	0,38	Sn 0,25	700	1,5–1,8 шарик	γ-Al ₂ O ₃	–
ШПР-2Б	0,60	Sn 0,40	700	1,5–1,8 шарик	γ-Al ₂ O ₃	–
ПР-42А	0,40	Sn 0,25	690	2,9 экструдат	γ-Al ₂ O ₃	–
ПР-42Б	0,60	Sn 0,40	690	2,9 экструдат	γ-Al ₂ O ₃	1990
РБ-1	0,26	Cd _{0,18} +Re _{0,26}	–	–	γ-Al ₂ O ₃	1992
РБ-11	0,26	Cd _{0,20} +Re _{0,36}	–	–	γ-Al ₂ O ₃	1992
РБ-22У	0,26	Re 0,45	710	1,9 экструдат	γ-Al ₂ O ₃	–
РБ-33У	0,30	Re 0,30	750	1,9 экструдат	γ-Al ₂ O ₃	–
РБ-44У	0,25	Re 0,40	750	1,6 экструдат	γ-Al ₂ O ₃	–
ПР-50	0,36	Re 0,30	670	2,8 экструдат	γ-Al ₂ O ₃	1992
ПР-51	0,25	Re 0,30	670	2,8 экструдат	γ-Al ₂ O ₃	1994
ПР-71	0,25	Re 0,35+X	680	2,8 экструдат	γ-Al ₂ O ₃	–
REF-23	0,25	Re 0,40	700	экструдат	γ-Al ₂ O ₃	–
ТНК-201	0,30	Re 0,30	700	1,6–2,0	γ-Al ₂ O ₃	–
ТНК-23	0,25	Re 0,30	700	1,2–1,6	γ-Al ₂ O ₃	–

X – дополнительный промотор, название которого производители не указывают

Увеличение стабильности и активности катализаторов при равном или меньшем содержании активного металла связано с различными методами приготовления контакта, последовательностью нанесения металлов, а также с процедурами его восстановления и активации. Именно во время их приготовления формируются структура и активность каталитических центров.

Наряду со снижением содержания платины в катализаторе за счет разработки методов формирования активной поверхности, учёными проводились исследования по совершенствованию методов синтеза носителя, что позволило существенно улучшить характеристики катализаторов. Как видно из данных табл. 4, удельная поверхность, объём пор, насыпная плотность и прочность катализаторов постепенно повышаются.

С повышением удельной поверхности катализатора улучшается его способность к удерживанию хлора. Благодаря этому снижается расход Pt-контакта. В настоящее время насыпная плотность платинорениевых катализаторов достигает 800 кг/м^3 , что способствует повышению производительности установок процесса риформинга. Вместе с этим, разработаны специальные методики по плотной загрузке катализаторов, позволяющие увеличить коэффициент использования полезного объема реакторов риформинга. В каталитических процессах большое значение имеет суммарный объём пор катализатора и распределение этого объема по порам различного размера. Сокращение доли микропор и увеличение размера пор в катализаторе позволяют уменьшить диффузионные затруднения, ликвидировать закупорку пор коксом и увеличить степень использования гранул катализатора. При этом большое значение имеет как определенная пористая структура, так и механическая прочность катализатора, то есть его стабильность. С повышением прочности катализатора увеличивается его стойкость к истиранию, что способствует снижению перепада давления в системе реакторов и равномерному распределению газосырьевых потоков по слою. Термоустойчивость носителя зависит пропорционально от снижения содержания примесей и от повышения его чистоты.

Таким образом, оптимизация способа получения алюмооксидного носителя обеспечивает высокую дисперсность платины на его поверхности и степень удержания хлора, что в конечном счете благоприятно сказывается на качестве катализатора. Основное преимущество би- и полиметаллических катализаторов риформинга – это более высокая стабильность по сравнению с монометаллическим платиновым катализатором, то есть снижение активности в условиях процесса происходит значительно медленнее. Высокая стабильность катализаторов позволяет осуществлять процесс при пониженном давлении, что положительно влияет на выход ароматических углеводородов и высокооктанового бензина риформинга. Существенным недостатком би- и полиметаллических катализаторов является высокая чувствительность к каталитическим ядам, поэтому при использовании указанных катализаторов требу-

ется тщательная предпусковая подготовка системы и глубокая очистка сырья от воды, серы и других примесей.

Условно металлы, применяемые для промотирования катализаторов, можно разделить на две группы. К первой группе относятся электронные промоторы (рений и иридий), оказывающие влияние на платину и инициирующие реакции гидро-, дегидрогенизации и гидрогенолиза. К другой группе относятся структурные промоторы (германий и свинец), металлы неактивные в реакциях риформинга и оказывающие влияние на структуру активных центров катализаторов.

Таким образом, на всех этапах процесса каталитического риформинга совершенствование технологических схем осуществлялось совместно с увеличением активности и стабильности Pt-контактов. Применение более стабильных и селективных катализаторов позволяет увеличить жесткость процесса, а также снизить давление и увеличить межрегенерационный период. Эволюция катализаторов риформинга отражает борьбу не столько за их активность, сколько за селективность и стабильность, часто связанные друг с другом. Каждое новое поколение этих катализаторов отличалось прежде всего большей стабильностью, т. е. способностью работать при меньшем давлении. Поскольку катализаторы с одинаковым химическим составом и физическими свойствами могут обладать различной активностью и стабильностью, формирующиеся при их приготовлении и активации, в связи с чем необходимы надежные и обоснованные методы определения каталитических характеристик и сравнения Pt-контактов.

1.2. Методы исследования кинетических закономерностей процесса каталитического риформинга бензинов

Для контроля и описания активности, селективности и стабильности катализаторов, механизмов протекания химических реакций на поверхности платиновых контактов процесса риформинга и их кинетических закономерностей, необходимо измерять зависимость скоростей элементарных стадий реакций и каталитической реакции в целом от концентрации реагирующих веществ, температур и других параметров, влияющих на скорость реакции. Однако такой кинетический подход осложняется рядом факторов. Во-первых, скорость химических реакций зависит от температуры реакции, состава контактирующей с катализатором реакционной (контактной) смеси. Во-вторых, в реальных условиях проведения процесса химические превращения сопровождаются процессами масса- и теплопереноса, которые могут существенно исказить информацию о скорости каталитической реакции.

К тому же в результате развития новых экспериментальных методов исследования поверхности и объема твердого тела доказано, что атомы поверхности подвижны и при взаимодействии со средой изменяют свое положение в кристаллической решетке. Перемещение элементов твердого тела сопровождается электронными переходами между катализатором и адсорбированным реагентом. Гетерогенный катализ, с одной стороны, химическое явление, а с другой – определяется физическими процессами в твердом теле и поэтому должен считаться разделом физической химии и химической физики, то есть пограничной областью наук. Действие среды на катализатор – сложное комплексное явление, для изучения которого необходимы надежные и обоснованные методы исследования катализаторов.

При действии среды на катализатор возможны разные случаи: необратимое и обратимое изменение его состава, неравновесное и равновесное или стационарное состояние твердого тела в химической реакции. Для выяснения механизма этих превращений используются различные методы, позволяющие установить состояние катализатора до и после реакции в зависимости от температуры, времени, состава реакционной смеси. Первоначально проводили исследования исходного катализатора, проработавшего в химическом процессе определенное время. Более совершенными методами исследования катализатора являются методы изучения во время химической реакции (*in situ*), и получившие распространение в различных работах по катализу.

В настоящее время существует два направления исследования каталитических свойств контактов: инструментальное и кинетическое. Инструментальные методы в итоге позволяют определить структуру активного центра в условиях протекания реакции, форму активации реагирующих веществ и обосновать поверхностный механизм на данном контакте.

1.2.1. Инструментальные методы

С использованием данных методов устанавливают текстуру катализаторов и объемные свойства их компонентов. Вместе с тем они дают лишь косвенную информацию о структуре поверхности, строении активных центров и т. д.

Инструментальные методы исследования катализаторов процесса риформинга чрезвычайно разнообразны по физической сущности, но по наиболее важным характеристикам можно выделить несколько подгрупп.

1. Окисление и восстановление с программированием температуры.
2. Электронная микроскопия.
3. Рентгенографические методы.
4. Оптическая и ультрафиолетовая спектроскопия.
5. Исследование магнитных свойств катализаторов.
6. Электронный парамагнитный резонанс.
7. Ядерный магнитный резонанс.
8. Мессбауэровская спектроскопия.

Описание каталитических свойств катализаторов процесса риформинга на основе только инструментальных методов не позволяет представить полной картины, поскольку не содержит данных о механизмах и скоростях превращения углеводородов на поверхности контакта. Для исследования кинетических закономерностей используют кинетические методы.

1.2.2. Кинетические методы

Кинетические методы позволяют обосновать формализованный механизм процесса, раскрыть физико-химический механизм конкретных реакций и, следовательно, получить исходную информацию для сознательного управления этими реакциями при их практической реализации, определить кинетические параметры протекающих реакций.

Поскольку наблюдаемая кинетика реакции является следствием наложения друг на друга ряда химических и физических факторов, постановка исследований должна обеспечить возможность строгого разграничения этих факторов. Таким образом, возникают задачи экспериментального изучения собственно химической кинетики, кинетики физических явлений, связанных с протеканием химических реакций.

При этом выполнение только кинетических исследований недостаточно для однозначного раскрытия механизма реакции. Они должны быть дополнены физическими методами исследования процессов на поверхности катализатора.

Простейшим и наиболее надежным способом исключения искажающих факторов при исследовании собственно химической кинетики является проведение экспериментов в условиях, исключающих лимитирующий эффект внешней и внутренней диффузии, и в условиях хорошего теплообмена. В отсутствии первых двух эффектов можно убедиться путем проверки независимости скорости реакции от размеров частиц катализатора и гидродинамических параметров потока, обтекающего катализатор. Проверка условий теплообмена – дело гораздо более слож-

ное и обычно обеспечивается косвенными соображениями о его интенсивности и отсутствии температурных градиентов в реакторе.

Существует несколько различных методов определения кинетических характеристик, которые могут быть разделены на две основные группы: 1) статические, осуществляемые в закрытых системах и 2) проточные – в открытых системах.

Наибольшее распространение получили проточные методы измерения каталитической активности. При этом наиболее распространены два типа проточного метода: проточный безградиентный, проточно-циркуляционный.

Использование кинетического подхода позволяет сформировать формализованный механизм превращения углеводородов на платиносодержающем катализаторе процесса риформинга, оценить активность и стабильность работы катализатора в модельных условиях. Полная же картина о каталитических свойствах исследуемых катализаторов достигается только при комплексном рассмотрении результатов исследований инструментальными и кинетическими методами. Очевидно, что для такого интегрированного подхода необходимо рассматривать большой массив взаимно дополняющих данных, решение такой сложной задачи стало возможно лишь с внедрением вычислительных устройств и разработкой математических моделей, базирующихся на данных физических и кинетических испытаний платиносодержащих контактов.

На основе инструментальных и кинетических методов исследования катализаторов процесса риформинга невозможно достоверно произвести прогноз его каталитических свойств (активность, стабильность, селективность) при эксплуатации в промышленных условиях, поскольку не учитывается масштабный переход на производственные условия. При изменении сырья и технологических условий необходима повторная серия трудоемких испытаний, что можно избежать при использовании метода математического моделирования.

Именно сочетание результатов инструментальных и кинетических методов исследований, заложенных в математической модели, позволяет как оптимизировать состав разрабатываемого катализатора, так и обосновать для него кинетическую модель, путем решения обратной кинетической задачи охарактеризовать кинетические параметры контакта. При этом «кинетический подход» отнюдь не находится в противоречии с «инструментальным», а позволяет более полно и точно охарактеризовать активность и стабильность изучаемых образцов.

Поэтому в последнее время, наряду с классическими способами определения качества каталитических контактов, развиваются и методы обработки результатов тестирования с использованием математических

моделей. Однако данный подход не имеет такого широкого распространения, как инструментальный и кинетический. Связано это со сложностью разработки математических моделей процессов, протекающих на поверхности каталитических контактов, биметаллической сущностью катализаторов и многокомпонентности состава сырья (более 180 компонентов).

Выполненные в данной главе исследования показали, что, несмотря на значимость процесса каталитического риформинга бензинов, о чем говорят многочисленные попытки его совершенствования, до настоящего времени не разработана методика исследования кинетических закономерностей превращения углеводородов на поверхности Pt-контакта на основе метода математического моделирования.

Однако для дальнейшего совершенствования этого промышленно важного процесса становится необходимым решение этой задачи. В связи с чем в учебном пособии рассмотрены следующие вопросы:

- разработка способов количественной оценки кинетических закономерностей превращения углеводородов на поверхности Pt-катализаторов с учетом энергетической и структурной составляющих;
- выполнение расчетов и проведение сравнительной оценки кинетических показателей Pt-контактов;
- построение базы данных кинетических параметров современных платиносодержащих катализаторов;
- выполнение сравнительной оценки показателей каталитического действия Pt-контактов при постоянстве технологических условий процесса;
- осуществление прогнозных расчетов по оценке эффективности платиносодержащих катализаторов в процессе риформинга с учетом влияния технологических особенностей ведения процесса – изменения состава сырья и конструктивных особенностей реакторного блока.

При этом будем использовать следующие основополагающие закономерности, уравнения и определения.

Активность – удельная стационарная скорость химической реакции при заданных T , P и составе.

Критерий эффективности переработки сырья (χ) – это произведение эффективности эксплуатации контакта (октановое число по исследовательскому методу, О. Ч. И.) на его производительность (выход стабильного продукта).

Катализ – кинетическое явление, связанное с увеличением скорости реакции под действием катализатора.

Каталитическая активность – удельная скорость химической реакции под действием катализатора, который должен обеспечить максимально возможную концентрацию активных центров на поверхности:

$$\Delta W = W_{kat} - W_o.$$

Степень превращения определяется увеличением W под действием катализатора по следующей схеме: катализатор \rightarrow возбуждение химической реакции \rightarrow энергетические и электронные свойства вещества \rightarrow переход вещества в состояние активного центра.

Скорость химической реакции:

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

Зависимость скорости химической реакции от углеводородного состава $f(C)$ определяется схемой химического превращения реагентов.

$$A = A_o \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}},$$

где A_o – интенсивность межмолекулярных столкновений, $e^{\frac{\Delta S}{R}}$ определяет зависимость константы скорости химической реакции от концентрации активных центров на поверхности катализатора, т. е. атомов и ансамблей, которые принимают участие в реакциях.

Увеличение скорости каталитической реакции может быть достигнуто за счет уменьшения E , увеличения ΔS из-за понижения энтропии промежуточного активированного комплекса, а также углеводородного состава сырья.

Уменьшение E происходит в результате оптимизации химического состава катализатора, приводящего к образованию соответствующих форм промежуточных активированных комплексов. Как показали выполненные исследования, изменение предэкспоненциального множителя на 7–12 порядков приводит к увеличению скорости реакции, несмотря на рост энергии активации.

$$\lg A = B + \alpha \cdot E,$$

где кинетические параметры B и α зависят от физико-химических свойств катализатора.

Катализаторы должны обеспечивать ускорение химических реакций процесса в нужном направлении. Процессы каталитического крекинга и риформинга, гидроочистки бензиновых и дизельных фракций, алкилирование, изомеризация, гидрокрекинг обеспечивают производство важных продуктов нефтяной промышленности и нефтехимии.

Полиметаллические катализаторы процесса каталитического риформинга состоят из носителя – γ - Al_2O_3 , на который наносится в различных количествах Pt и Re и другие металлы – промоторы. От свойств

ва катализатора во многом зависит эффективность процесса, поэтому необходимо знать не только их физико-химические свойства, но и методы контроля состояния активной поверхности и способы её восстановления. При этом в период эксплуатации в обязательном порядке подлежат анализу каталитическая активность, селективность и стабильность контактов.

Однако оценка свойств катализатора и состояние его активной поверхности в заводских условиях затруднительна и, как правило, не проводится. Эти показатели оцениваются в специализированных лабораториях институтов, а также при их производстве на заводах без анализа динамики и условий их эксплуатации. При этом существует ряд факторов, влияющих на достоверность информации о катализаторе, полученной в условиях лабораторных испытаний.

Во-первых, проведение лабораторных испытаний должно учитывать реакционные свойства углеводородов или химический состав сырья. Во-вторых, бифункциональная природа Pt-контактов определяет различную степень влияния присутствующих в сырье веществ (сера, азот, хлор и т. д.) на активность металлических и кислотных центров.

Для того чтобы получить достоверную информацию о каталитических свойствах Pt-контакта, необходимо проводить комплексный учет этих важных факторов.

Математическая модель, построенная на реальных данных о функционировании промышленного процесса, позволяет решить эти многофакторные проблемы и повысить эффективность каталитического процесса. Внедрение интеллектуальных компьютерных систем, построенных на основе таких моделей, позволяет не только сократить затраты времени на проведение испытаний катализаторов, но и продлить срок службы Pt-контактов.

Следует отметить, что на российских и зарубежных рынках появляются предложения от разнообразных разработчиков компьютерных моделирующих систем (PIMS – компании «Бектел», REF-SIM – компании «Профиматикс», СОКР – фирмы «БЕЛРИФ» и др.), но не одна из них не решает задачи тестирования катализаторов риформинга, так как исследование катализаторов процесса производства бензинов на Pt-катализаторах является сложной трудоемкой задачей с точки зрения моделирования и описания по следующим причинам:

1. Трудности анализа катализаторов «in situ» из-за сравнительно высоких температур и давлений, соответствующих промышленным условиям.
2. Ограниченное применение физических методов для контроля активной поверхности.

3. Одновременное действие различных явлений при приготовлении и подготовке катализатора, затрудняющее интерпретацию результатов.

4. Сложность интерпретации результатов испытаний в связи с многокомпонентностью реального сырья (более 150 компонентов) и множеством одновременно протекающих стадий.

В то же время эффективность процесса каталитического облагораживания бензинов определяющим образом зависит от характеристик катализатора, его стабильности, селективности и активности, так же как и сама технологическая схема и параметры ведения процесса. Очевидно, что достоверность изучения кинетических параметров каталитических контактов является первостепенной задачей. Если инструментальные методы исследования катализаторов широко описаны в литературе, то «кинетический подход» освещен значительно в меньшей степени.

Физико-химический подход позволяет с большей степенью достоверности интерпретировать характеристики контакта. Детализация кинетических параметров катализатора, зависящих от природы контакта, дает возможность количественно оценить как энтропийную, так и энтальпийную составляющие в зависимости от способа приготовления и методов активации, тем самым выбрать оптимальный контакт под определенные условия эксплуатации.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ

При разработке математических моделей процесса каталитического риформинга бензинов четко выделяется два пути для описания физико-химических закономерностей:

- на основе регрессионных соотношений, устанавливающих взаимосвязь входных и выходных параметров по принципу «черного ящика»;
- на основе анализа механизма и кинетики реакций, протекающих на поверхности Pt-контакта.

Первый подход, хотя он и оказался неплодотворным, до сих пор используется для целей автоматизированного управления, например, для корректировки октанового числа варьированием температуры в реакторах.

Второй подход основан на глубоком понимании физико-химических закономерностей процесса и методологии системного анализа. Сущность этой методологии заключается в том, что вся информация о промышленных пробегах катализаторов накапливается в интеллектуальной компьютерной системе для разработки полной нестационарной модели процесса. При этом реакторные процессы изучаются в соответствии с иерархической структурой этой методологии на различных уровнях: «элементарный акт химического превращения» – «зерно» – «слой» – «реактор» – «технологическая схема» или «химическое производство».

Очевидно, что точность результатов тестирования и получение достоверных результатов с использованием математических моделей процесса риформинга определяется правильностью формирования формализованного механизма многокомпонентного процесса каталитического риформинга на Pt-катализаторах, заложенных в их основе.

2.1. Основы описания кинетических закономерностей многокомпонентных реакций превращения углеводородов на Pt-катализаторах

Кинетическая модель химических реакций, протекающих на поверхности катализатора, представляется совокупностью стехиометрических уравнений, характеризующих пути превращения компонентов реакционной смеси, и дифференциальных или алгебраических уравнений, определяющих скорости изменения концентраций ключевых компонен-

тов реакционной смеси в зависимости от состава, температуры и давления. Исходные данные, на основе которых строится кинетическая модель, получают при исследовании химических реакций в реакторах лабораторных кинетических установок. Основные требования, предъявляемые к кинетической модели, можно сформулировать следующим образом:

1. Модель должна быть непротиворечивой относительно всей совокупности экспериментальных данных и теоретических представлений о механизме всех протекаемых реакций;

2. Модель должна описывать процесс в широкой области изменения концентраций, температуры, давления и допускать экстраполяцию за пределы исследованной области указанных переменных;

3. По возможности модель должна быть проста, пригодна для теоретического анализа и описывать основные закономерности химических реакций, протекающих на поверхности катализатора.

Первое требование очевидно и не исключает, конечно, того, что в результате экспериментальных исследований и анализа кинетической модели теоретическое представление о механизмах изучаемых реакций может измениться.

Второе требование тоже не вызывает возражений. Кинетический эксперимент должен охватывать всю интересующую исследователя область изменения параметров процесса. Ясно, что предсказывающая способность кинетической модели зависит от глубины и цельности теоретического и экспериментального обоснования модели, от корректности постановки эксперимента и обработки экспериментальных данных.

Третье требование отражает диалектическое единство противоречий, возникающих при построении кинетических моделей. Детальное описание взаимодействия реагентов на поверхности катализатора очень сложно. Поэтому возникает вопрос о рациональной полноте кинетической модели. Более полная кинетическая модель химической реакции достовернее и полнее описывает поведение реактора. Однако, построение сложной кинетической модели требует больших усилий и времени. Расчет поведения реактора с помощью такой модели тоже может оказаться весьма трудоемким. Простая модель требует меньших усилий и времени для экспериментального обоснования, удобна для теоретического анализа и расчетов, для оценки эффективности катализатора и поведения реактора. Однако, упрощение модели приводит к потере точности и ее экстраполирующей способности. Вопрос о полноте кинетической модели должен решаться в соответствии с практическими задачами, для решения которых предназначается модель.

Исходя из перечисленных требований, можно сформулировать следующие принципы построения кинетических моделей гетерогенно-каталитических реакций:

1. Экспериментальному изучению кинетики и построению кинетической модели должен предшествовать анализ уже существующих теоретических представлений и экспериментальных данных о механизме и кинетике превращения реагентов на изучаемом катализаторе или родственном ему по химическому составу и свойствам.

2. Основой для построения кинетической модели являются экспериментальные данные по кинетике превращения реакционной смеси на изучаемом катализаторе.

3. Экспериментальные данные о механизме и кинетике взаимодействия реагентов на поверхности катализатора должны иметь полноту, необходимую для построения и выбора непротиворечивой экспериментальным данным кинетической модели.

4. Кинетические методы исследования должны сочетаться с другими физико-химическими методами исследования взаимодействия реагентов с поверхностью катализатора или отдельных стадий химической реакции – ЯМР, ЭПР, ИК-спектроскопия, изотопные, адсорбционные и др.

5. Стратегия экспериментальных кинетических исследований должна определяться с помощью методов оптимального планирования экспериментов.

6. При математической обработке экспериментальных кинетических данных необходимо использовать статистические методы обработки и оценки полноты и степени правдоподобия конкурирующих кинетических моделей.

Применение математических методов планирования экспериментов позволяет существенно сократить объем экспериментальных исследований и обеспечить необходимую полноту экспериментальных данных. Создание кинетической модели можно разбить на три этапа:

1. Выдвижение гипотез о вероятных механизмах изучаемой реакции, постановка начальной серии экспериментов для выяснения основных кинетических закономерностей и расчет начальных значений кинетических констант;

2. Дискриминация конкурирующих гипотез с помощью дискриминационных экспериментов;

3. Уточнение кинетических констант лучшей из конкурирующих гипотез с помощью серии уточняющих экспериментов.

Таким образом, создание и применение математических моделей описания каталитических процессов непосредственно связано с други-

ми видами исследований как механизмов превращения углеводородов, так и активной поверхности контакта и др.

Сложность математического описания процесса риформинга заключается в многокомпонентности состава сырья и, как в следствие, в многообразии одновременно протекающих реакций. В моделях такой системы необходимо применение сложных кинетических параметров. Лишь для немногих каталитических процессов механизм реакций и кинетические параметры установлены однозначно, в подавляющем большинстве случаев отсутствует полная кинетическая информация, извлекаемая из экспериментальных данных, относительно всех конечных и промежуточных продуктов реакций.

Для любого исходного вещества термодинамически возможно протекание множества различных реакций. Протекают же реакции по пути наибольшей скорости. Введение катализаторов, ускоряющих различные реакции, позволяет получать из тех же веществ разные конечные продукты.

Каталитические реакции протекают посредством нескольких элементарных стадий, которые в совокупности и составляют механизм превращения. Элементарные стадии могут быть первого, второго и, значительно реже, третьего порядка, столкновение более трех частиц в одном элементарном акте взаимодействия маловероятно.

Согласно кинетическому закону действующих масс скорость элементарной реакции при заданной температуре пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, показывающих число вступающих во взаимодействие частиц:

$$w = k \cdot f(C),$$

$$f(C) = C_1^{\nu_1} \cdot C_2^{\nu_2} \cdot \dots \cdot C_n^{\nu_n},$$

где W – скорость химической реакции; k – константа скорости; C_i – концентрации исходных веществ; ν_i – стехиометрические коэффициенты в брутто-уравнении химической реакции.

Данное уравнение справедливо для элементарных реакций. Сложные реакции могут иметь дробный порядок.

В большинстве случаев зависимость константы скорости реакции от температуры может быть описана уравнением Аррениуса-Вант-Гоффа:

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}},$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры; E – энергия активации, Дж/моль; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 (Дж/моль·К).

Влияние температуры на константу скорости тем выше, чем выше энергия и меньше температура реакции.

Для мономолекулярных реакций предэкспоненциальный множитель k_0 в уравнении Аррениуса-Вант-Гоффа, называемый иногда фактором частоты, согласно существующим теориям, должен иметь значение порядка 10^{13} с^{-1} . Для 75 % мономолекулярных реакций экспериментальные значения предэкспоненциального множителя близки к теоретическому и равны $10^{13,5 \pm 1,5}$.

Для бимолекулярных газовых реакций, согласно теории столкновений, предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса-Вант-Гоффа равен произведению стерического коэффициента p на удельное число столкновений z , т. е. $k_0 = pz$. Стерический коэффициент представляет собой вероятность того, что реагирующие частицы обладают необходимой для протекания реакции пространственной ориентацией, значение $p \leq 1$. Удельное число столкновений можно определить при помощи кинетической теории газов:

$$z = \pi \cdot d^2 \cdot \left[\frac{8 \cdot R \cdot T \cdot M_1 \cdot M_2}{\pi (M_1 + M_2)} \right]^{1/2},$$

где d – эффективный диаметр столкновений; M_1, M_2 – молекулярные массы сталкивающихся молекул; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Удельное число столкновений для молекул средних размеров равно $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{с}) = 10^{10} - 10^{11} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с}) = 10^{13} - 10^{14} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Для неэлементарных реакций предэкспоненциальный множитель является функцией предэкспоненциальных множителей ее элементарных стадий, вид этой функции определяется механизмом реакции.

Учет процесса дезактивации в процессе эксплуатации платиносодержащих катализаторов риформинга вследствие закоксовывания кислотных и металлических центров, осуществляется при построении модели через функцию дезактивации:

$$K'_{jm} = K_{jm} \cdot F_m,$$

$$K'_{jk} = K_{jk} \cdot F_k,$$

где K_{jm}, K_{jk} – константы скоростей стадий, протекающих на металлических и кислотных центрах закоксованного катализатора, соответственно; F_m, F_k – функции дезактивации металлических и кислотных центров катализаторов.

$$F_m = A_m \cdot e^{-b_m \cdot C_k},$$

$$F_k = A_k \cdot e^{-b_k \cdot C_k},$$

где A_m, A_k, b_m, b_k – параметры дезактивации (коэффициент отравления), определяемые из экспериментальных данных; C_k – концентрация кокса на катализаторе (определяется из уравнений основных реакций, т. к. кокс – продукт реакции).

Кинетика спекания катализатора выражается уравнением:

$$\frac{dD}{dt} = -k(T)D^n,$$

где D – относительная дисперсность платины $\left(D = \frac{D'}{D_0}\right)$; D_0 – начальная дисперсность платины; t – астрономическое время; $k(T)$ – константа скорости процесса спекания; T – температура спекания.

$$K = K_0(T)e^{-\frac{Ed}{RT}},$$

где Ed – энергия активации спекания; T – температура регенерации катализатора; K_0 – зависит от химического состава катализатора и оценивается по экспериментальным данным.

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

Реакции риформинга протекают по бифункциональному механизму. Старение катализатора изменяет селективность процесса вследствие изменения баланса между реакциями, которые, в свою очередь, зависят от состава катализатора.

Если размер кристаллитов влияет на скорость реакции и ее селективность, то это приводит к изменению соотношения центров на металле, а электронные свойства очень малых кристаллов отличаются от электронных свойств металла в объеме. Механизмы протекания структурно-чувствительных реакций дегидроциклизации, изомеризации и гидрокрекинга парафиновых углеводородов описываются кинетическими моделями старения катализатора:

$$\frac{K_1}{K_1^0} = K_{01}e^{-l_1D},$$

$$\frac{K_2}{K_2^0} = K_{02}e^{-l_2D},$$

$$\frac{K_2}{K_2^0} = K_{03}ch(l_3D).$$

Здесь l_1, l_2, l_3 – скорости необратимой дезактивации катализатора за счет старения; K_0 – энтропийный фактор процесса спекания; K_1, K_2, K_3 –

константы скоростей структурно-чувствительных реакций (дегидроциклизации, изомеризации и гидрокрекинга соответственно); K_1^0, K_2^0, K_3^0 – константы скоростей структурно-чувствительных реакций без учета процесса старения катализатора.

Таким образом, полная математическая модель каталитического риформинга бензинов на полиметаллических катализаторах отражает динамический процесс падения активности и селективности промышленных катализаторов во времени. В свою очередь именно нестационарная кинетика предопределяет выбор катализатора для конкретного процесса на основе модели, адекватно описывающей реальный процесс. Очевидно, что использование такого рода математических моделей позволяет делать прогноз эксплуатации катализатора не только в конкретных стационарных условиях, на момент его загрузки в реакторный блок, но и прогнозировать динамику его дезактивации и отравления в процессе эксплуатации, в связи с чем достоверность прогноза каталитических свойств системы многократно повышается.

2.2. Решение обратной кинетической задачи

Одним из современных и динамично развивающихся подходов для исследования катализаторов, основанным на применении кинетических методов изучения сложных химических реакций, протекающих на катализаторах, с учетом многокомпонентности сырья, является математическое моделирование.

Данный подход позволяет на основе разработанных моделей каталитического риформинга решением обратной кинетической задачи по конечным результатам процесса, а именно, по концентрации индивидуальных углеводородов в исходном сырье и катализате, определить кинетические параметры контакта. В случае единственного стационарного состояния данная задача решается стандартными методами оптимизации. В случае множественности возможных стационарных состояний, при которых различным значениям скорости реакции соответствуют одни и те же концентрации реагирующих веществ, решение обратной задачи значительно усложняется. На сегодняшний день не существует подходов, позволяющих эффективно решать эту задачу. Для ее решения разработан следующий способ расчета кинетических параметров превращения углеводородов на поверхности платиносодержащих катализаторов.

В математической форме систему уравнений модели любого процесса можно представить следующим образом:

$$\overline{AK} = \frac{\partial \overline{C}}{\partial \tau}, \quad (1)$$

где \overline{C} – вектор измеренных концентраций продуктов; \overline{K} – вектор констант скоростей реакций, протекающих в процессе; \overline{A} – некоторый оператор алгебраический или дифференциальный.

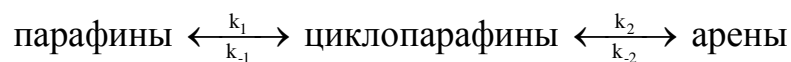
Данное уравнение преобразуется в следующий вид:

$$K = A^{-1} \cdot \frac{\partial \overline{C}}{\partial \tau}. \quad (2)$$

Уравнение 1 – прямая кинетическая задача, уравнение 2 – обратная кинетическая задача.

Прямая кинетическая задача сводится к нахождению концентраций веществ на основе кинетических данных и механизма протекающих реакций. Обратная кинетическая задача – определение кинетических параметров уравнений реакций по известному механизму. Решение данной задачи является некорректно поставленным или неединственным, так как обратный оператор A^{-1} , даже если его удастся определить, не будет обладать свойством непрерывности, так как значения концентрации измеряются в эксперименте с некоторой погрешностью. Следовательно, возникает первая причина некорректности обратной кинетической задачи.

На примере протекания обратимых реакций в процессе каталитического риформинга выявляется вторая причина некорректности обратной кинетической задачи:



Изменение концентраций каждого вещества по времени контакта может быть представлено системой уравнений согласно кинетическому закону действующих масс: скорость элементарной реакции при заданной температуре пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, показывающих число вступающих во взаимодействие частиц:

$$\begin{aligned} \frac{dCa}{d\tau} &= k_{-1}Cb - k_1Ca; \\ \frac{dCb}{d\tau} &= k_{-1}Ca - k_{-1}Cb + k_{-2}Cc - k_2Cb; \\ \frac{dCc}{d\tau} &= k_2Cb - k_{-2}Cc, \end{aligned} \quad (3)$$

при $\tau = 0$, $Ca = Ca_0$, $Cb = Cb_0$, $Cc = 0$.

В итоге получается система из трех кинетических уравнений с четырьмя неизвестными параметрами, которые подлежат определению k_{-1} , k_1 , k_{-2} , k_2 .

С математической точки зрения это означает неединственность или некорректность задачи и невозможность её решения обычными способами не регулирующего алгоритма.

Для получения точного решения необходимо использовать регуляризационный алгоритм, который заключается в том, что обратный оператор A^{-1} заменяется на приближенный $A^{-1} \bar{C}$ без потери сущности задачи, где \bar{C} – вектор концентрации продукта, замеряемого экспериментально с некоторой погрешностью δ . В качестве δ чаще всего выступает погрешность хроматографического анализа, с помощью которой определяем концентрации веществ конечных продуктов реакций данного процесса.

В результате получаем, что погрешность:

$$\rho_k = \left\| \vec{K} - \vec{K}' \right\|^2 \leq \varepsilon,$$

где ρ_k – невязка или погрешность, причем $\rho_k = f(\delta)$; \vec{K} – точное решение обратной кинетической задачи или вектор констант скоростей реакций; \vec{K}' – приближенное решение обратной кинетической задачи, которое необходимо определить, ε – заданная точность определения констант скоростей химических реакций.

Для определения соответствия \vec{K} и \vec{K}' составляется функционал Тихонова.

$$\Phi(\vec{K}) = \sum_{l=1}^N \left\| \vec{C}_p - \vec{C}_э \right\|^2 + \Omega,$$

где l – число опытов, в результате чего мы определяем $\vec{C}_э$, $\vec{C}_э$ – экспериментальное значение концентрации вещества в продукте; \vec{C}_p – рассчитанное по модели значение концентраций веществ; Ω – стабилизирующая поправка.

$$\Omega = \alpha \left\| C_p \right\|^2.$$

Подставляя стабилизирующую поправку в функционал Тихонова, получим:

$$\Phi(\vec{K}) = \sum_{l=1}^N \left\| \vec{C}_p - \vec{C}_э \right\|^2 + \alpha \left\| C_p \right\|^2.$$

Решение обратной кинетической задачи заключается в определении значений \vec{K} из условия минимума функционала Тихонова.

В функционал Тихонова входят параметр регуляризации α , подлежащий определению.

Для определения α используется следующая итерационная процедура:

$$\rho_k(\alpha) = \left\| \overrightarrow{A_{ka}^\delta} - \overrightarrow{C\varepsilon} \right\| = \delta, \quad (4)$$

где δ – погрешность концентраций.

Полагая, что на первом этапе $\alpha_0 = \delta$; на втором этапе определяем минимум $\Phi(\overrightarrow{K}_\alpha^\delta)$ при заданном значении α_0 .

Все последующие значения α определяются по формуле $\alpha_{n+1} = \alpha_{n/j}$.

Для каждого значения α_n определяется значение $\rho_k(\alpha)$, пока не выполнится условие равенства в уравнении 4.

Для реальных условий процесса каталитического риформинга решение обратной кинетической задачи путем минимизации функционала Тихонова является практически невыполнимой задачей. В сырье рассматриваемого процесса содержится до 250 индивидуальных углеводородов, что влечет за собой создание системы с таким же количеством кинетических уравнений, решение которой путем итерационного подхода затруднительно.

Если минимум функционала Тихонова определяется перебором значений констант скоростей реакций, то может быть использован прием декомпозиции, заключающийся в следующем: на каждой итерации поиска изменяется лишь одно значение скорости реакций, обеспечивающее минимум функционала Тихонова, все остальные константы при этом закреплены. Затем берется следующая константа скорости и вновь определяется то значение этой константы, которое соответствует минимуму функционала Тихонова. Данная процедура продолжается до полного перебора всех констант скоростей реакций.

В качестве ограничений для решения обратной кинетической задачи вводятся ориентировочные векторы изменения констант скоростей химических реакций, задаваемые на основе теоретических исследований. Данный подход позволяет во множестве возможных вариантов итерационного подхода выделить единственный, который будет соответствовать и отражать реальный процесс.

2.2.1. Оценка энтропийных и энтальпийных характеристик превращения углеводородов на Pt-катализаторах

Для исследования превращения углеводородов на платиносодержащих катализаторах необходимо накопить и систематизировать обширные экспериментальные данные, и сформировать базу данных по технологическим режимам и составам как продуктов, так и сырья процесса риформинга.

Таблица 5

Группы углеводородов, используемые в расчетах на математической модели процесса риформинга

№	Компонент	№	Компонент
1	этан	36	3, 3-диметилгексан
2	пропан	37	толуол
3	и-бутан	38	1, 2, 3-триметилциклопентан
4	н-бутан	39	2, 3, 4-триметилпентан
5	и-пентан	40	2, 3-диметилгексан
6	н-пентан	41	2-метил, 3-этилпентан
7	2, 2-диметилбутан	42	1, 1, 2-триметилциклопентан
8	циклопентан	43	2-метилгептан
9	2, 3-диметилбутан	44	4-метилгептан
10	2-метилпентан	45	3, 4-диметилгексан
11	3-метилпентан	46	3-метилгептан
12	н-гексан	47	нафтены до C ₈
13	метилциклопентан	48	н-октан
14	2, 2-диметилпентан	49	1, 2-диметилциклогексан(транс)
15	2, 4-диметилпентан	50	1, 3-диметилциклогексан(транс)
16	бензол	51	2, 3, 5-триметилгексан
17	2, 2, 3-триметилпентанмп	52	2, 2-диметилгептан
18	3, 3-диметилпентан	53	2, 4-диметилгептан
19	циклогексан	54	2, 2, 3-триметилгексан
20	2-метилгексан	55	2-метил,4-этилгексан
21	2, 3-диметилпентан	56	2, 6-диметилгептан
22	3-метилгексан	57	2, 5-диметилгептан
23	1, 3-диметилциклопентан(цис)	58	3, 3-диметилгептан
24	1, 3-диметилциклопентан(транс)	59	этилциклогексан+этилбензол
25	1, 2-диметилциклопентан(транс)	60	триметилциклопентан
26	н-гептан	61	2, 3, 4-триметилгексан
27	1, 2-диметилциклопентан	62	п-ксилол
28	2, 3-диметилгексан	63	м-ксилол
29	1, 1, 3-триметилциклопентан	64	и-C ₉
30	метилциклогексан	65	о-ксилол
31	2, 5-диметилгексан	66	нафтены до C ₉
32	2, 4-диметилгексан	67	н-нонан
33	этилциклопентан	68	C ₉ и выше
34	2, 2, 3-триметилпентан	69	в т. ч. ароматические уг-ды
35	1, 2, 4-триметилциклопентан		

По результатам хроматографического анализа состава сырья и катализата формируется таблица, в которой путем агрегирования на основе физико-химических характеристик индивидуальных углеводородов выделяются 69 основных групп и компонентов (табл. 5).

Помимо информации об углеводородном составе сырья для выполнения расчетов используются основные технологические параметры ведения процесса (табл. 6).

Таблица 6

Пример технологических параметров процесса риформинга, используемых при расчетах

Параметр	Реактор		
	P-1	P-2	P-3
Давление по реакторам, атм.	22,2	21,6	20,4
Влажность ВСГ, ppm	22		
Температура входная по реакторам, °C	480	480	480
Перепады температур по реакторам, °C	72	41	17
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	1130		
Сера в гидрогенизате, ppm	0,2		
Расход сырья, м ³ /час	125		
Дата отбора	24.06.2005		
Состав ВСГ, % об.			
Н ₂	87,2		
метан	5,3		
этан	3,2		
пропан	2,7		
н-бутан	1,18		
изо-бутан	0,62		
н-петан	0,68		
изо-пентан	0,10		
гексаны	0,20		

Обширная база данных по эксплуатации и испытаниям на пилотных установках позволяет апробировать предложенную методику в широком интервале температур и давлений, а также на различных составах сырья.

Методология изучения кинетических закономерностей превращения углеводородов на Pt-катализаторах – сложная и многостадийная задача. На сегодняшний день не существует подходов, позволяющих эффективно решать эту задачу. Для ее решения разработан способ расчета кинетических параметров платиносодержащих катализаторов (рис. 5), включающий следующие этапы определения и оценки энтропийных и

энтальпийных составляющих констант скоростей химических реакций для любого процесса:

1. Описание механизма сложных многокомпонентных реакций процесса.

2. Агрегирование состава сырья по реакционной способности и групповой принадлежности, запись формализованного механизма процесса.

3. Разработка гидродинамической и тепловой модели реакторов процесса.

4. Составление системы кинетических уравнений, соответствующей схеме превращения веществ в реакции, и определение концентраций веществ в продукте \bar{C}_p .

5. Выбор начальных приближений констант скоростей реакций.

6. Определение значений констант скоростей химических реакций в соответствии с формализованным механизмом перебором возможных вариантов для различных значений констант скоростей.

7. Определение значений констант скоростей реакций и проверка этих значений путем постановки в правую часть системы кинетических уравнений (решение прямой кинетической задачи).

8. Получение и оценка результатов.

Для описания процесса риформинга применяется несколько принципов. Наиболее простым является принцип «черного ящика». Характерной чертой данного подхода является нахождение корреляционных закономерностей между входными и выходными параметрами, при этом процессы, протекающие внутри аппаратов, не рассматриваются. Существенным недостатком такого типа моделей, вытекающим из принципа построения, является низкая достоверность и необходимость дополнительной настройки при изменении технологической части процесса. Тем не менее данный подход получил широкое распространение в связи с простотой построения моделей.

В противоположность предыдущему методу изучения процесса риформинга наблюдалась тенденция к его детализации с изучением и описанием отдельных промежуточных стадий. Данный подход является промежуточным между двумя приведенными выше, интенсивно прогрессирует и именно он принят за основу для формирования математической модели процесса риформинга. Обладая высокой прогнозирующей способностью, данный подход не нашел широкого применения и используется лишь для простых систем. Данный подход является трудоемким, а для описания процесса необходимо большое количество исходных данных о свойствах катализатора, сырья, технологических ус-

ловий и т. д. Решить приведенные проблемы позволяет формализация механизма и агрегирование составов потоков.

Формализация механизма превращения углеводородов в процессе риформинга совместно с агрегированием составов материальных потоков по гомологическому ряду и реакционной способности компонентов позволяет значительно упростить модель, сократить количество рассматриваемых компонентов до 69 (табл. 6), при этом сохраняя её физико-химическую сущность.

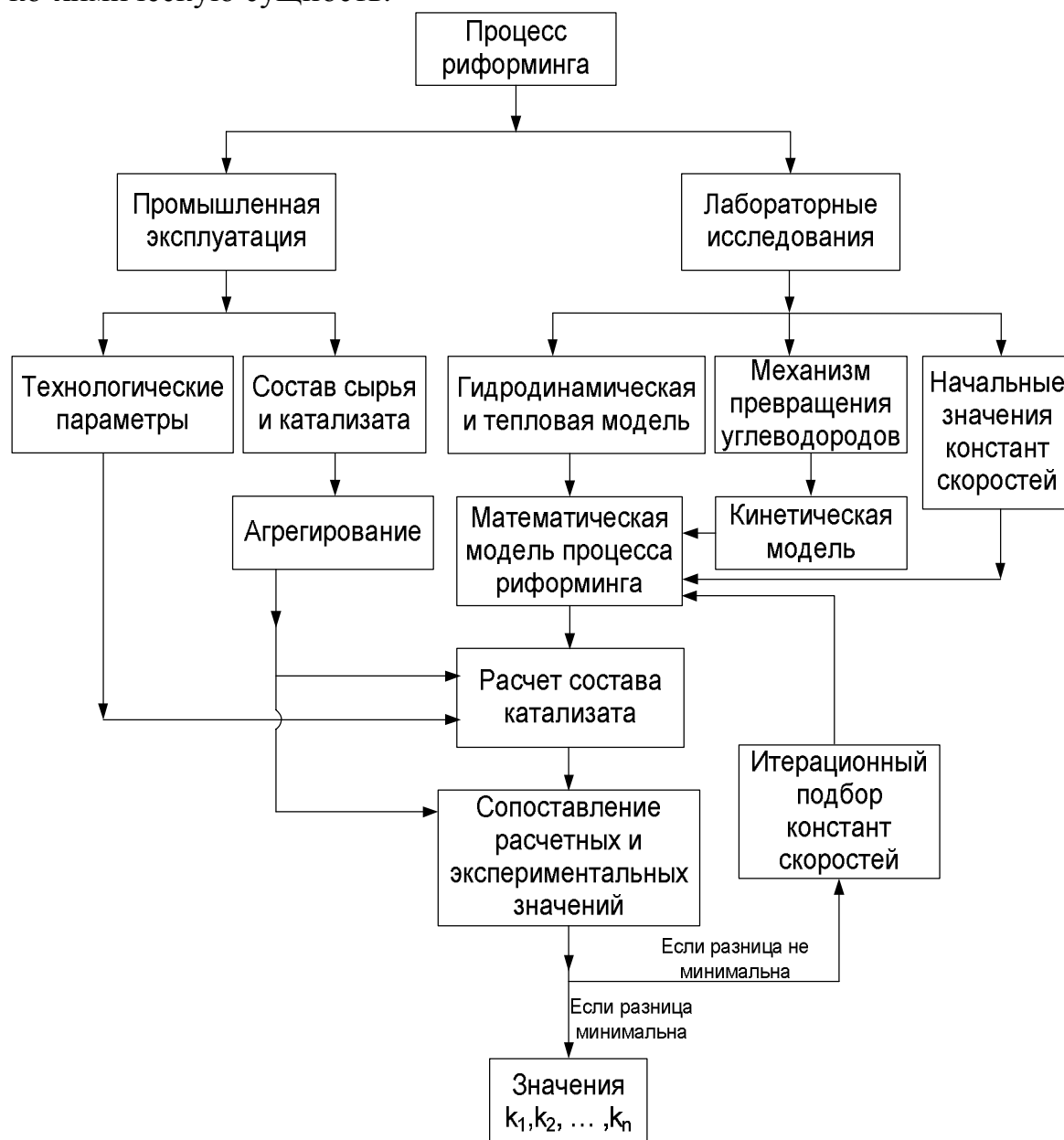


Рис.1. Схема расчета констант скоростей химических реакций превращения углеводородов в процессе риформинга

Таблица 7

Детонационная стойкость углеводородов

Углеводороды	Октановое число (ИМ)
гексан	25
изогексан (2, 2-диметилбутан)	92
2, 3-диметилбутан	102
3-метилпентан	74,5
2-метилпентан	73
гептан	0
2, 4-диметилпентан	93
триптан (2, 2, 3-триметилбутан)	106
2, 2-диметилпентан	93
2, 4-диметилпентан	83
2, 3-диметилпентан	91
изооктан (2, 2, 4-триметилпентан)	100
2, 5-диметилгексан	55
циклопентан	100
метилциклопентан	91
этилциклопентан	67
циклогексан	83
метилциклогексан	75
бензол	113
толуол	112
этилбензол	103
о-ксилол	100
м-ксилол	100
п-ксилол	100
кумол (изопропилбензол)	108

Агрегирование осуществляется на двух уровнях: по вкладу в процесс повышения октанового числа и по количеству атомов углерода в молекуле, что является неоспоримым преимуществом над многочисленными другими методиками (например, по технологическим свойствам, гомологическому ряду, структурно-химической методике и т. д.). Например, соединения состава до C_7 в модели процесса риформинга рассматриваются индивидуально (соединения C_6 включают бензол, метилциклопентан, 2, 2-диметилбутан, 2, 3-диметилбутан, 3-метилпентан, 2-метилпентан, циклогексан, н-гексан). При этом в случае более тяжелых углеводородов применяется предложенная методика агрегиро-

вания (нафтены, состоящие из восьми атомов углерода, подразделяются на 1, 1, 3-триметилциклопентан; 1, 2, 4-триметилциклопентан; 1, 2, 3-триметилциклопентан; 1, 1, 2-триметилциклопентан; 1, 2-диметилциклогексан; 1, 3-диметилциклогексан; этилциклогексан; триметилциклопентан, а остальные соединения объединены в общую группу). Перечисленные углеводороды обладают не только различной реакционной способностью, но и различными октановыми числами (табл. 7). Предложенный уровень агрегирования позволяет учесть различие скоростей превращения моно- и дизамещенных алканов.

Третьим этапом исследования кинетических закономерностей процесса каталитического риформинга является математическое описание гидродинамической и тепловой модели реактора процесса риформинга, при этом принято несколько допущений:

- реактор идеального вытеснения;
- тепловой режим в реакторе адиабатический;
- принимается формализованный механизм превращения углеводородов;
- агрегирование состава сырья и катализата.

На основе вышеизложенного материальный баланс реактора процесса риформинга с неподвижным слоем катализатора в общей форме имеет следующий вид:

$$G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} = \sum_{j=1}^m W_j$$

при $Z = 0, C = 0,$

при $r = 0, C = C_0,$

где G – нагрузка по сырью, $\text{м}^3/\text{с};$

C_i – концентрация i -го компонента, $\text{моль}/\text{м}^3;$

Z – объем переработанного сырья, $\text{м}^3;$

$i = 1, \dots, N; j = 1, \dots, M;$

N – число веществ, участвующих в реакциях;

M – число реакций;

W_j – скорость протекания j -ой реакции, $\text{моль}/\text{м}^3 \cdot \text{с};$

r – радиус реактора риформинга, $\text{м}.$

Уравнение теплового баланса реактора с неподвижным слоем катализатора будет иметь следующий вид:

$$G \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{\rho \cdot C_p^{\text{см}}} \sum_{j=1}^m Q \cdot W_j$$

при $Z = 0, T = T_0,$

при $r = 0, T = T_{\text{вх}},$

где T – температура в реакторе, °C; ρ – плотность, моль/м³; Q_j – тепловой эффект j -ой реакции, Дж/моль; $C_p^{см}$ – удельная теплоемкость газовой смеси, Дж/(моль·град).

Для реакций первого порядка изменение концентрации i -го компонента в обратимой j -й реакции может быть записано системой уравнений материального баланса:

$$W_i = \frac{dC_i(x)}{dt} = \sum_j K_j(x) \times C_i(x) \times C_{H_2}^{l_j} \times v(x, x'),$$

где j – номер химической реакции, $C_i(x)$ – распределение концентрации углеводородов в зависимости от числа атомов в молекуле x , $v(x, x')$ – матрица вероятности разрыва связей в реакциях гидрокрекинга алканов, l_j – порядок реакции по водороду, t – время контакта, K_j – константа скорости реакции j .

Следующим этапом является построение системы кинетических уравнений, методологию построения которой рассмотрим на примере превращения 2-метилпентана. В процессе риформинга рассматриваемое вещество подвергается изомеризации, дегидроциклизации и гидрокрекингу (рис. 2).

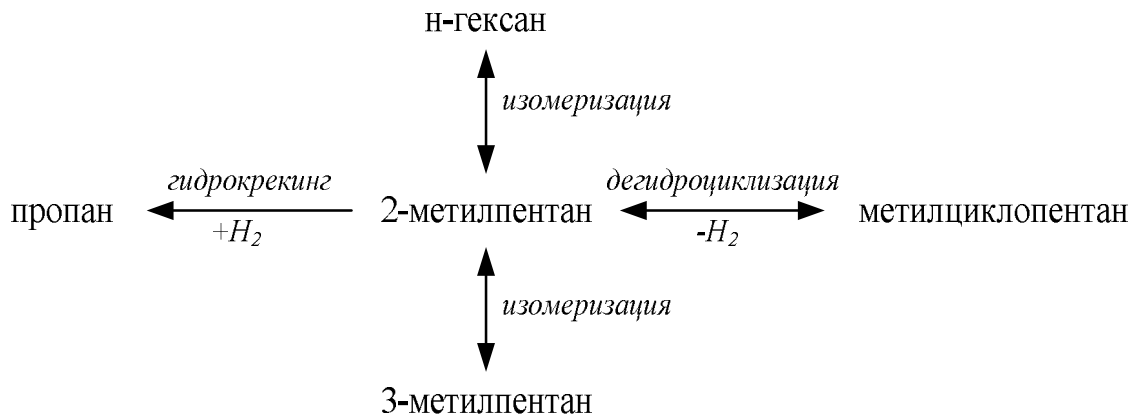


Рис.2. Кинетическая модель превращения 2-метилпентана

На основе разработанного формализованного механизма превращения 2-метилпентана формируется система дифференциальных уравнений:

$$\frac{dC_{\text{пропан}}}{d\tau} = 2 \cdot k_1 C_{2-мп} \cdot C_{H_2};$$

$$\frac{dC_{3-мп}}{d\tau} = k_2 C_{2-мп} - k_{-2} C_{3-мп};$$

$$\frac{dC_{H_2}}{d\tau} = k_3 C_{2-мп} - k_{-3} C_{H_2};$$

$$\frac{dC_{mnp}}{d\tau} = k_4 C_{2-mn} - k_{-4} C_{mnp} \cdot C_{H_2};$$

$$\frac{dC_{2-mn}}{d\tau} = k_{-4} C_{mnp} + k_{-3} C_{n-2} + k_{-2} C_{3-mn} - k_4 C_{2-mn} - k_3 C_{2-mn} - k_2 C_{2-mn} - 2k_1 C_{2-mn},$$

где mnp – метилциклопентан; $3-mn$ – 3-метилпентан; $n-2$ – n -гексан; $2-mn$ – 2-метилпентан; k_n, k_{-n} – константа скорости прямой и обратной реакции: $n = 1$ – гидрокрекинга; $n = 2$ – изомеризации в 3 метилпентан; $n = 3$ – изомеризации в n -гексан; $n = 4$ – дегидроциклизации.

При $\tau = 0$ $C_{пропан}$, $C_{3-мн}$, C_{n-2} , $C_{мпн}$, $C_{2-мн}$ равны первоначальным концентрациям веществ в сырье.

В итоге получается система из пяти кинетических уравнений с семью неизвестными параметрами, которые подлежат определению: $k_1, k_{-2}, k_2, k_{-3}, k_3, k_{-4}, k_4$.

Решение такого рода систем уравнений, следовательно, и расчет констант скоростей химических реакций (обратная кинетическая задача) в соответствии с предложенной кинетической моделью классическими способами не возможно, поскольку неизвестных величин семь при пяти уравнениях. Таким образом, возникает некорректность и неединственность задачи расчета кинетических параметров по измеряемым концентрациям продуктов, которые вытекают из самой постановки, независимо от способов определения. Константы скоростей химических реакций, соответствующие выбранному формализованному механизму процесса, определяются из имеющейся экспериментальной информации, измеряемой с некоторой погрешностью.

Решение вышеизложенных проблем некорректности и неединственности обратной кинетической задачи осуществимо путем задачи начальных приближений констант скоростей и интервалов их изменения.

В качестве начальных условий для поиска значений констант скоростей химических реакций приняты значения из литературных источников, относящиеся к более старым маркам катализаторов (табл. 8). Данный подход позволяет в множестве возможных вариантов итерационного подхода выделить единственно возможный, который будет соответствовать и отражать реальный процесс.

Теоретические исследования показали, что наиболее весомое значение в кинетику процесса вносят: реакции дегидроциклизации нормальных парафинов в шестичленные нафтены, гидрокрекинг парафинов изостроения до газа, дегидроциклизация нормальных парафинов в пятичленные нафтены. Константы стадий гидрокрекинга, изомеризации нормальных парафинов и изопарафинов имеют чувствительность на порядок ниже. Константы всех остальных стадий обладают самой низкой

чувствительностью. Исходя из физико-химических закономерностей превращения углеводородов на платиносодержащих катализаторах, учитывается вклад в кинетику процесса каждой реакции, а поиск значений констант скоростей производится в определенном интервале с учетом вышеизложенных закономерностей, что позволяет сократить время и решить задачу неединственности обратной кинетической задачи.

Таблица 8

Константы скоростей реакций процесса риформинга при 490 °С и 2 МПа для промышленных катализаторов, с⁻¹

№ п/п	Константа скорости	Реакция
1	0,004	2-метилпентан → 2C ₃ H ₈
2	0,003	2-метилпентан → 3-метилпентан
3	0,003	3-метилпентан → 2-метилпентан
4	0,058	н-гексан → 2-метилпентан
5	0,029	2-метилпентан → н-гексан
6	0,019	2-метилпентан → метилциклопентан
7	0,006	метилциклопентан → 2-метилпентан

Большой объем информации по опытным испытаниям и промышленной эксплуатации разнообразных марок и видов катализаторов процесса риформинга позволяет исключить неединственность решения обратной кинетической задачи с учетом ограниченного интервала изменения констант скоростей.

Решение обратной кинетической задачи осуществляется поэтапным итерационным подбором констант скоростей, путем изменения одной из них и фиксацией остальных. Полученные константы подставляются в кинетические уравнения и решается прямая задача. Если отклонение состава катализата, полученного расчетным путем, от экспериментального превышает 3 % масс., то итерационный подбор продолжается. Поиск решения осуществляется до совпадения компонентного состава риформата, рассчитанного по модели, с экспериментальными значениями с заданной точностью (табл. 9). Таким образом, из множества возможных комбинаций констант скоростей определяются константы скорости, соответствующие выбранному механизму и технологическим условиям. Решение обратной кинетической задачи осуществляется для разных температурных режимов при равенстве всех прочих условий, в результате получаем набор констант в зависимости от температуры процесса (табл. 10).

Таблица 9

Отклонение расчетных и экспериментальных значений групп углеводородов при решении обратной кинетической задачи

Катализатор	РБ-33У+РБ-44У					
	470		480		490	
	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.
Температура испытания, °С						
Содержание аренов, % масс.	61,24	60,96	67,80	66,89	74,16	73,88
Содержание нафтенов, % масс.	2,11	1,86	1,18	1,42	0,88	1,13
Содержание изо-парафинов C ₅₊ , % масс.	26,15	25,28	21,50	21,70	16,59	16,87
Содержание н-парафинов C ₅₊ , % масс.	10,54	11,90	9,48	9,99	8,35	8,12
Выход стабильного катализата, % масс.	85,61	85,93	82,81	82,92	80,91	79,93

Таблица 10

Зависимость констант скоростей химических реакций превращения 2-метилпентана от температуры, с⁻¹

Реакция	Температура, °С		
	470	480	490
2-метилпентан → 2C ₃ H ₈	0,080	0,112	0,156
2-метилпентан → 3-метилпентан	0,061	0,063	0,066
3-метилпентан → 2-метилпентан	0,061	0,063	0,066
н-гексан → 2-метилпентан	0,044	0,059	0,077
2-метилпентан → н-гексан	0,003	0,004	0,005
2-метилпентан → метилциклопентан	0,002	0,002	0,004

В свою очередь для протекания каталитической реакции необходимо наличие структурного и энергетического соответствия между строением молекул реагирующего вещества и кристаллической решеткой катализатора. Соответственно, константа скорости складывается из двух составляющих: энергетической и структурной (уравнение 5) –

$$k = \chi \cdot \tau \cdot K_c^\ddagger . \quad (5)$$

С учетом термодинамического соотношения

$$\Delta F^\ddagger = -RT \ln K_c^\ddagger , \Delta F^\ddagger = \Delta U^\ddagger - T\Delta S^\ddagger , E_a = \Delta U^\ddagger - RT .$$

Уравнение 5 примет вид:

$$k = \chi \cdot \tau \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot c^{0(1-x)} , \quad (6)$$

где χ – трансмиссионный коэффициент, указывающий на вероятность прохождения реагирующей системой – активированным комплексом – через вершину энергетического барьера в сторону образования продуктов; τ – эффективная скорость прохождения активированного комплекса через вершину энергетического барьера, с⁻¹; ΔF^\ddagger – энергия Гельмгольца

или свободная энергия; ΔS^\ddagger – энтропия; ΔU^\ddagger – внутренняя энергия процесса активации при переходе исходных веществ в активированный комплекс в стандартных условиях; $c^{0(1-x)}$ – множитель, необходимый для соблюдения размерности, $\{c^0\}$ = моль/л, x – число молекул, участвующих в образовании активированного комплекса, E_a – «опытная» или «аррениусовская» энергия активации ($E_a = \Delta U^\ddagger + RT$).

Сопоставив уравнение 6 с уравнением Аррениуса–Вант-Гоффа, получим, что

$$k = A \cdot \underbrace{e^{\frac{\Delta S}{R}}}_{\substack{\text{Энтропийная} \\ \text{составляющая}}} \cdot \underbrace{e^{-\frac{E}{RT}}}_{\substack{\text{Энтальпийная} \\ \text{составляющая}}} = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (7)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; ΔS – изменение энтропии в ходе реакции, Дж/ моль·К; E – энергия активации реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К.

Полученное уравнение для нахождения предэкспоненциального множителя в уравнение Аррениуса–Вант-Гоффа ни что иное, как структурная или энтропийная составляющая константы скорости.

Согласно микроскопической кинетической интерпретации уравнения Аррениуса–Вант-Гоффа, наличие множителя $A \cdot e^{-\frac{\Delta S}{R}}$ обусловлено равновесным Максвелл–Больцмановским распределением реагирующих частиц, а также тем, что зависимость вероятности реакции от энергии активации E этих частиц имеет пороговый характер. Последнее означает, что вероятность реакции начинает быстро возрастать, как только E достигает некоторой величины E_0 , а $A \cdot e^{-\frac{\Delta S}{R}}$ является функцией температуры. Следовательно, уравнение Аррениуса–Вант-Гоффа – аппроксимация температурной зависимости истинной константы скорости в ограниченном температурном интервале. Для рассматриваемого процесса изменение энергии активации ΔE реагирующих частиц, которое вызывает заметное изменение вероятности реакции, существенно меньше средней тепловой энергии частицы $k \cdot T$, а, следовательно, множитель $A \cdot e^{-\frac{\Delta S}{R}}$ в условиях процесса риформинга ($T = 460\text{--}510$ °С) является величиной постоянной, не зависящей от температуры. Следовательно, после нахождения значений констант скоростей химических реакций для различных режимов, необходимо выделить энтропийную и энтальпийную составляющие. Таким образом, исходя из полученных результатов кинетических закономерностей процесса риформинга для различных температур при прочих равных условиях (табл. 9, 10), предполагая, что предэкспоненциальный множитель и энергия активации в ограниченном интервале температур 470–520 °С величины постоянные или незначи-

тельно изменяющееся, возможно определить энергию активации химических реакций аналитическим способом. Прологарифмировав уравнение 7, получим

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (8)$$

Записав полученное уравнение 8 для температур T_1 и T_2 и вычитая из второго уравнения первое, получим

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Отсюда выразив энергию активации, получим

$$E = \frac{R \cdot (T_1 \cdot T_2)}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}. \quad (9)$$

Исходя из уравнения 9 и полученных зависимостей констант скоростей превращения углеводородов на поверхности платиносодержащих катализаторов (табл. 10), не сложно рассчитать энергии активации реакций каталитических реакций.

Например, при протекании реакции гидрокрекинга 2-метилпентана для $T_1 = 470^\circ\text{C} = 743\text{K}$ рассчитанная константа скорости составляет $k_1 = 0,080 \text{ c}^{-1}$, а для $T_2 = 480^\circ\text{C} = 753\text{K}$ $k_2 = 0,112 \text{ c}^{-1}$ (табл. 10), подставив значения в уравнение 8, получим

$$E = \frac{R \cdot (T_1 \cdot T_2)}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,314 \cdot 743 \cdot 753}{753 - 743} \cdot \ln \frac{0,112}{0,080} = 156,5 \text{ кДж/моль}.$$

Тогда предэкспоненциальный множитель выразим из уравнения 8:

$$\ln k_0 = \ln k + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (20)$$

Для реакции гидрокрекинга 2-метилпентана при $T_1 = 470^\circ\text{C} = 743\text{K}$, константа скорости составляет $k_1 = 0,080 \text{ c}^{-1}$, энергия активации $E = 156,5 \text{ кДж/моль}$, тогда

$$\ln k_0 = \ln 0,08 + \frac{156,5 \cdot 1000}{8,314} \cdot \frac{1}{743} = 22,81.$$

Отсюда

$$k_0 = e^{22,81} = 8,1 \cdot 10^9.$$

Таким образом, предложенный способ расчета кинетических закономерностей превращения углеводородов на поверхности катализатора позволяет оценить не только энергетический компонент константы скорости, которым, в основном, оперируют при сравнении и тестировании катализаторов, но и оценить энтальпийную составляющую, вклад кото-

рой в современных катализаторах процесса риформинга постепенно увеличивается. Поскольку энергетический и энтропийный факторы действуют по существу в противоположных направлениях, то именно их комплексное рассмотрение и исследование взаимовлияния позволяет оптимизировать состав и процедуру приготовления с целью получения эффективного и стабильного контакта.

2.2.2. Численная оценка интервалов изменения энтропийных и энтальпийных свойств Pt-контактов

Константа скорости определяется величиной энергетического и энтропийного сомножителей. Энергия активации определяющим образом формируется и изменяется с помощью добавления электронных промоторов (Re, Sn) в кристаллы платины, которые изменяют электронное состояние платины, повышая её активность, стабильность и селективность в целевых реакциях. Вторая составляющая – энтропия, характеризующая состояние активной поверхности катализатора и вероятность протекания реакции при столкновении.

Из двух факторов, определяющих скорость реакции, энергетическая составляющая может изменяться в более широких пределах, при этом в процессе риформинга на платиносодержащих катализаторах достигнут предел в изменении энергии активации целевых реакций и между различными марками катализаторов. Данный показатель изменяется в незначительных пределах, что полностью подтверждают выполненные исследования по разработанной методике (табл. 11, 12).

Связь между величиной энергии активации и скоростью каталитической реакции является сложной вследствие так называемого комплексного эффекта, который наблюдается в катализе. В ряде реакций даже значительное уменьшение энергии активации в присутствии катализатора не сопровождается адекватным увеличением скорости процесса, так как одновременно происходит уменьшение ΔS , что приводит к уменьшению предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса и скорости реакции в целом. Энергетический и энтропийный факторы по существу действуют в противоположных направлениях. Таким образом, увеличение энергии активации не всегда приводит к увеличению константы скорости и, как следствие, скорости химической реакции в целом (табл. 11–13).

Таблица 11

Энтропийная составляющая относительно катализатора RG-482

Реакция	Гидрокрекинг н-П	Дегидроциклизация н-П	Гидрокрекинг и-П	Дегидроциклизация и-П
RG-482	1,00	1,00	1,00	1,00
RG-482+ПР-71	1,29	1,02	1,32	1,04
RG-582	1,63	1,04	1,66	1,04
RG-682	1,64	1,06	1,67	1,06
КР-108У	1,07	1,04	0,98	1,01
ПР-71	1,28	1,06	1,29	1,08
РБ-33У+РБ-44У	1,29	1,00	1,32	0,81
СГ-3П	1,13	1,07	1,02	1,02
Р-56	1,04	1,01	1,01	1,04
REF-23	1,04	1,01	1,01	1,04
КР-108У и РБ-22У	1,00	1,04	1,00	1,01
ПР-50	1,01	1,06	1,00	1,01
ПР-51	1,02	1,05	1,00	0,97
ТНК-23	1,02	1,04	1,00	1,01

Таблица 12

Энергия активации (E) относительно катализатора RG-482

Реакция	Гидрокрекинг н-П	Дегидроциклизация н-П	Гидрокрекинг и-П	Дегидроциклизация и-П
RG-482	1,00	1,00	1,00	1,00
RG-482+ПР-71	1,26	1,01	1,27	1,03
RG-582	1,58	1,02	1,59	1,05
RG-682	1,58	1,04	1,59	1,05
КР-108У	1,00	1,02	1,00	1,00
ПР-71	1,26	1,04	1,27	1,06
РБ-33У+РБ-44У	1,24	1,00	1,27	1,03

Таблица 13

Константы скорости химических реакций для различных катализаторов процесса риформинг при $T=490\text{ }^{\circ}\text{C}$

Реакция	Гидрокрекинг н-П	Дегидроциклизация н-П	Гидрокрекинг и-П	Дегидроциклизация и-П
RG-482	0,23	0,00082	0,12	0,0062
RG-482+ПР-71	0,24	0,00101	0,16	0,0074
RG-582	0,25	0,00114	0,14	0,0045
RG-682	0,30	0,00109	0,16	0,0064
КР-108У	0,91	0,00109	0,09	0,0074
ПР-71	0,22	0,00108	0,11	0,0079
РБ-33У+РБ-44У	0,41	0,00080	0,16	0,0032
СГ-3П	2,73	0,00272	0,16	0,0119
Р-56	0,45	0,00054	0,15	0,0209
КР-108У и РБ-22У	0,24	0,00114	0,13	0,0084
ПР-50	0,27	0,00213	0,12	0,0074
ПР-51	0,36	0,00163	0,13	0,0027
ТНК-23	0,33	0,00114	0,13	0,0084

Полученные результаты полностью согласуются с многочисленными работами по исследованию кинетических закономерностей превращения углеводородов в процессе риформинга, доказавшими, что реакция гидрокрекинга парафинов является структурно чувствительной. Следовательно, и энтропийная составляющая должна существенно отличаться для различных марок катализаторов, что и наблюдается в нашем случае (табл. 12). Платиносодержащие катализаторы процесса риформинга различаются между собой в основном скоростью протекания реакций гидрокрекинга и дегидроциклизации парафинов, другие же реакции практически не отличаются.

Выполненные исследования показали, что катализаторы серии RG обладают наибольшей энергией активации в побочных реакциях – гидрокрекинг парафинов. По энергетическому барьеру в реакции дегидроциклизации приведенные контакты отличаются незначительно, что говорит о том, что потенциал катализаторов определяется энтропийным фактором, который преобладающим образом формируется в период изготовления и активизации катализатора.

Более низкая энергия активации в реакции гидрокрекинга катализатора ПР-71, чем у серии RG, компенсируется более низкой величиной энтропийной составляющей, таким образом, интегральный показатель – константа скорости гидрокрекинга сопоставимы друг с другом (табл. 13).

Тестирование комбинированной загрузки катализаторов RG-482 и ПР-71 проводилось в условиях выработки ресурса катализатором RG-482 и рассматривалось как промежуточное состояние перед полной заменой на ПР-71 в связи, с чем для данной системы наблюдается повышенная скорость гидрокрекинга, при сохранении скорости дегидроциклизации парафинов.

Исходя из полученных результатов, следует выделить два возможных направления увеличения эффективности катализаторов процесса риформинга:

- изменение энергии активации химических реакций за счет применения дополнительных электронных промоторов и разработки методов приготовления и активации катализатора;
- увеличение и уменьшение энтропийной составляющей соответственно целевых и побочных реакций за счет повышения степени использования поверхности носителя (т. е. количества активных центров), оптимизации структуры активных центров и применение структурных промоторов.

Известная французская катализаторная фирма Procatalyse, успешно конкурирующая с отечественными производителями и выпускающая

катализаторы серии RG (RG-482, RG-492, RG-582 RG-682 и т. д.), пошла по пути увеличения эффективности платиносодержащих катализаторов процесса риформинга – за счет изменения энергии активации, но при этом значительно увеличилась и энтропийная составляющая. Очевидно, что при классическом рассмотрении данных катализаторов процесса риформинга преимущество контактов серии RG было бы неоспоримым. Однако при комплексном рассмотрении и сопоставлении энтропийного и энтальпийного факторов преимущество катализатора RG-682 над отечественными аналогами ПР-71, РБ-33У, РБ-44У и др. не так очевидно, а по интегральному показателю – константе скорости – они даже превосходят его. Катализатор ПР-71 при температуре 450 °С по интенсивности гидрокрекинга практически не отличается от RG-682, при этом превосходит последний в целевой реакции дегидроциклизации, позволяющей увеличить выход ароматических углеводородов и тем самым увеличить октановое число катализата (табл. 13).

Эксплуатация катализатора селективного гидрокрекинга СГ-3П, загруженного на Сургутском заводе стабилизации конденсата (ЗСК) на установке риформинга ЛКС-35-64/1000, характеризуется низким выходом целевого продукта (80–82 % масс.) при низкой конверсии сырья, содержание нафтенов в катализате – 6–10 %.

Очевидно, что при выполнении исследования кинетических закономерностей каталитических контактов процесса риформинга, помимо энергетического фактора, необходимо принимать во внимание и энтропийную составляющую, так как только их совместное рассмотрение позволяет точно прогнозировать каталитические свойства контакта.

Таким образом, разработан способ исследования платиносодержащих катализаторов. Предложены критерии для сравнения разнообразных типов катализаторов – энтропийная и энтальпийная составляющие констант скоростей химических реакций. Выполнена их количественная оценка, которая показала, что несбалансированные по рению катализаторы обладают более высокой степенью гидрокрекинга и дегидроциклизации. Скорость протекания реакций дегидроциклизации парафинов на катализаторе СГ-3П сопоставима с другими типами катализаторов, но отличительной чертой его эксплуатации является высокая крекирующая активность, в связи с чем, его эксплуатация характеризуется низким выходом целевого продукта и низкой температурой проведения процесса. Показано, что необходимо при тестировании и выборе оптимального каталитического контакта оперировать не только энергией активации реакций протекающих на поверхности катализатора, но и энтропийной составляющей, которая в современных катализаторах постепенно начинает преобладать над энергетической составляющей. Таким

образом, лишь рассматривая эти величины в комплексе, следует говорить об эффективности того или иного каталитического контакта.

Выполненные исследования показали, что трудности проведения испытаний катализаторов в реальном масштабе времени обусловлены двумя причинами: изменением углеводородного состава сырья и изменением условий рабочего цикла катализатора. Последняя причина может быть обусловлена как штатными, так и нештатными ситуациями на производстве.

Кроме того, широко распространенный сейчас способ промышленных испытаний катализатора в искусственно создаваемых жестких условиях в период пуска установки, при которых происходит быстрая дезактивация, приводит к нежелательному закоксовыванию активной поверхности Pt-контакта и сокращению длительности первого сырьевого цикла. Возникающие при этом гидродинамические осложнения и барьеры масштабного перехода от лабораторных установок к промышленным также приводят к погрешности этих испытаний.

Предложенный способ расчета констант скоростей химических реакций позволяет учитывать одновременное действие различных явлений дезактивации в течение рабочего цикла, а также в период испытания свежей загрузки. В то время как процедуры экспрессного тестирования не могут полностью соответствовать промышленной эксплуатации катализатора в условиях старения, отравления и закоксовывания его активной поверхности, что также затрудняет интерпретацию результатов.

3. КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛИРУЮЩАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ВЫБОРА И ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ

Развитие автоматизации управления технологическими процессами и внедрение моделирующих компьютерных систем протекало в несколько этапов. На первом этапе устанавливались распределенные системы управления (PCY). Данный этап самый затратный, на него приходится около 50 % всех расходов, при этом отдача не так велика – только 10 % от общей дополнительной прибыли, получаемой после внедрения всех стадий процесса автоматизации. Однако без внедрения PCY нельзя перейти к следующим этапам, поскольку данная система обеспечивает сбор, обработку и хранение информации. Все сведения, поступающие в PCY, отображаются на мониторе компьютера на рабочих местах операторов в виде мнемосхем, трендов и журналов.

Второй этап предусматривал установку системы APC (Advance Process Control – усовершенствованное управление процессом). Под усовершенствованным управлением процессом (УСУ) понимается уровень автоматизации НПЗ, находящийся выше стандартного управления (то есть контуров регулирования расходами, давлениями, температурами и измерениями анализаторов), и ответственный за ведение процесса внутри заданных пределов или при заданных целевых значениях, а также ответственный за устойчивую работу при действии различных возмущений, при изменении режимов работы (например, изменении расхода сырья на установку).

Чтобы четко понять, какие показатели влияют на те или иные выходные данные, процессы, имеющие место на предприятии, информация детально анализируется и структурируется. В результате создается достаточно точная модель процесса или производства. Создаваемые при этом модели используются в качестве базового уровня для сравнительного анализа производительности и позволяют проследить динамику важных индикаторов качества и вывести оптимальные показатели для системы поддержки. Наиболее распространенным типом УСУ в нефтепереработке являются системы управления с прогнозирующей моделью, которые включают модели, описывающие зависимости во времени между измерениями процесса.

На следующем этапе внедряются программные продукты, позволяющие оптимизировать общее управление (примерно 16 % прибыли при 20 % затрат). Заключительным этапом является создание системы оптимального управления предприятием, расходы на которую составляют 14 %, при дополнительной прибыли от внедрения в 14 %. Приве-

денные показатели усреднены и характерны для большинства заводов без исключения.

Таким образом, в настоящее время моделирование и прогнозирование работы промышленных установок в комплекс с системами автоматизации позволяют оптимизировать режим работы установок, но для каталитических процессов, помимо оптимизации условий эксплуатации контакта, остро стоит проблема определения его эффективности и выбора оптимального катализатора.

3.1. Программные модули компьютерной системы для тестирования, выбора и оценки эффективности катализаторов

На данном этапе развития процессов нефтепереработки и разработки моделирующих систем актуальнейшими задачами являются тестирование катализаторов, исследования и расчет кинетических закономерностей превращения углеводородов на поверхности контакта, выбор и оценка эффективности Pt-катализаторов. Для решения данной сложной и многостадийной задачи разработана моделирующая система процесса риформинга.

Типичная технологическая схема блока риформинга включает в себя смеситель, теплообменник, змеевик, реакторы, сепаратор, ректификационную колонну, печи (рис. 3).

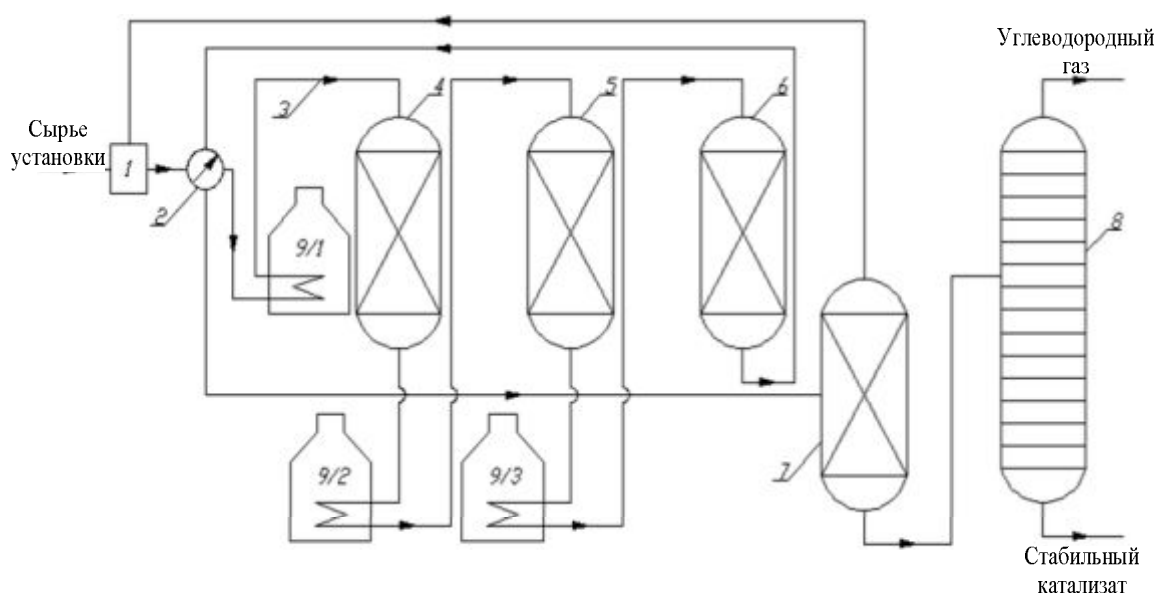


Рис.3. Принципиальная технологическая схема блока риформинга установки Л-35-11/1000: 1 – смеситель; 2 – теплообменник; 3 – змеевик; 4,5,6 – реакторы; 7 – сепаратор; 8 – ректификационная колонна; 9/1,2,3 – печь

Сырье, подаваемое на установку риформинга, предварительно подготавливается в блоке гидроочистки. В качестве сырья используется бензиновая фракция нефти 85–180 °С, которая смешивается с водородсодержащим газом (ВСГ), нагревается в сырьевом теплообменнике 2 и последовательно проходит стадии химического превращения в реакторах 4, 5, 6, предварительно подогреваясь до заданной температуры в секциях печи 9/1, 2, 3. На выходе из последнего реактора 6 газопродуктовый поток направляется в сырьевой теплообменник, где происходит рекуперация тепла. Из теплообменника газопродуктовый поток направляется в сепаратор 7, где он разделяется на два потока: водородсодержащий газ (ВСГ) и нестабильный катализат, который содержит растворенные газы. Далее нестабильный катализат направляется в колонну стабилизации 8, где также происходит разделение на два потока: стабильный катализат и углеводородные газы. Приведенная технологическая схема является наиболее подробной графической моделью химического производства.

Объединив однотипные блоки, представим данную технологическую схему процесса риформинга в виде структурной схемы (рис 4).

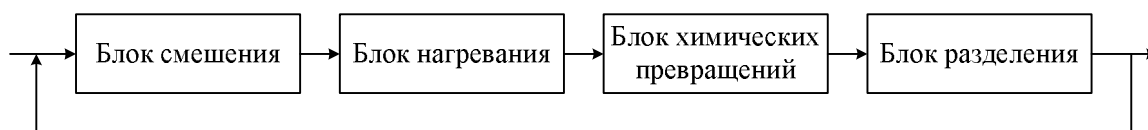


Рис. 2. Структурная схема блока риформинга

Структурная схема содержит следующие укрупненные блоки: блок нагрева, включающий сырьевой теплообменник 2 и печи 9/1, 2, 3; блоки химического превращения – реакторы 4, 5, 6; блок разделения – сепаратор 7 и колонна стабилизации 8.

Центральной составляющей любой структурной схемы каталитического процесса является блок химических превращений. Химические превращения осуществляются в реакторах различного типа. Процессы превращения углеводородов на поверхности катализаторов промышленного риформинга и изомеризации протекают в системе адиабатических реакторов идеального вытеснения. Для точного описания и расчета материального и теплового баланса каталитических процессов с высоким тепловым эффектом необходима кинетическая информация о скоростях протекания химических превращений. На данном этапе развития науки и техники точной информации о кинетике процесса не существует. Разработан способ исследования и тестирования платиносодержащих катализаторов и моделирующая система по расчету кинетических параметров процесса риформинга бензинов на Pt-катализаторах, осно-

ванный на математической модели процесса риформинга, разработанной авторами ряда научных работ. Отличительной чертой подхода авторов к разработке математической модели процесса риформинга является учет физико-химических закономерностей превращения углеводородов на поверхности катализаторов, который позволил сделать модель адекватной реальному процессу. Учет особенностей компонентного состава сырья путем агрегирования по реакционной способности позволил повысить точность и достоверность расчетов с использованием указанной системы. Таким образом, моделирующая система по расчету кинетических параметров процесса риформинга бензинов на Pt-катализаторах позволяет решать как прямую, так и обратную кинетическую задачу и для этого необходима обширная база данных по лабораторным исследованиям, опытно-промышленной и промышленной эксплуатации катализаторов различных марок.

Вся информация о процессе исследования, тестирования и эксплуатации платиносодержащего катализатора анализируется и систематизируется по трем группам: состав сырья и катализата, технологические параметры и свойства контакта (рис. 5).

В свою очередь состав сырья и катализата подразделяется на 69 индивидуальных компонентов и гомологических групп, а информация о технологическом режиме включает в себя наиболее полную информацию о ведении процесса (рис. 6, 7).

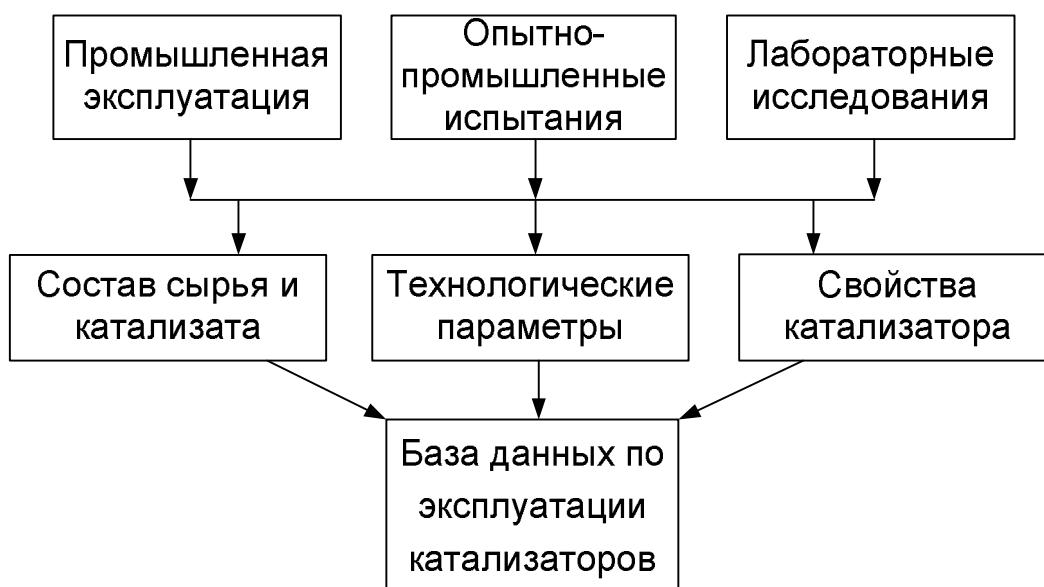


Рис. 3. Схема формирования базы данных по эксплуатации катализаторов

Состав сырья и катализата

Состав сырья и катализата, % вес.

Сырье		Катализат		Сырье		Катализат		Сырье		Катализат	
1. Этан	0.000	0.000	24. 1,3-ДМЦП (т)	1.640	0.520	47. нафт. до C8	0.620	0.080			
2. Пропан	0.000	0.000	25. 1,2-ДМЦП (т)	2.680	0.120	48. н-Октан	2.450	0.400			
3. изо-Бутан	0.000	0.520	26. н-Гептан	10.260	3.500	49. 1,2-ДМЦГ (т)	0.700	0.000			
4. н-Бутан	0.010	1.450	27. 1,2-ДМЦП	0.470	0.100	50. 1,3-ДМЦГ (т)	0.210	0.000			
5. изо-Пентан	0.280	2.620	28. 2,3-ДМГ	0.000	0.000	51. 2,3,5-ТМГ	0.250	0.040			
6. н-Пентан	0.120	1.620	29. 1,1,3-ТМЦП	1.000	0.010	52. 2,2-ДМГП	0.150	0.080			
7. 2,2-ДМБ	0.020	0.320	30. МЦГ	6.250	0.090	53. 2,4-ДМГП	0.540	0.000			
8. ц-Пентан	0.000	0.060	31. 2,5-ДМГ	0.230	0.110	54. 2,2,3-ТМГ	0.050	0.140			
9. 2,3-ДМБ	0.020	0.290	32. 2,4-ДМГ	0.480	0.130	55. 2-М, 3-ЭГ	0.060	0.040			
10. 2-МП	0.090	1.560	33. ЭЦП	1.000	0.100	56. 2,6-ДМГП	1.800	0.120			
11. 3-МП	0.110	1.200	34. 2,2,3-ТМП	0.000	0.000	57. 2,5-ДМГП	1.010	0.160			
12. н-Гексан	0.870	1.430	35. 1,2,4-ТМЦП	0.450	0.020	58. 3,3-ДМГП	0.710	0.000			
13. МЦП	1.170	0.910	36. 3,3-ДМГ	0.000	0.000	59. ЭЦГ+ЭБензол	3.510	4.010			
14. 2,2-ДМП	0.000	0.200	37. Толуол	2.310	19.760	60. ТМЦП	2.810	0.040			
15. 2,4-ДМП	0.220	0.610	38. 1,2,3-ТМЦП	0.490	0.010	61. 2,3,4-ТМГ	1.350	0.000			
16. Бензол	0.190	3.840	39. 2,3,4-ТМП	0.020	0.010	62. п-Ксилол	0.580	2.320			
17. 2,2,3-ТМП	0.020	0.090	40. 2,3-ДМГ	0.000	0.000	63. м-Ксилол	2.100	5.650			
18. 3,3-ДМП	0.050	0.530	41. 2-М, 3-ЭП	0.030	0.140	64. изо-C9	7.380	2.460			
19. ц-Гексан	2.390	0.040	42. 1,1,2-ТМЦП	0.020	0.010	65. о-Ксилол	1.040	2.780			
20. 2-МГ	2.350	3.640	43. 2-МГП	0.100	0.420	66. нафт. до C9	2.710	0.000			
21. 2,3-ДМП	1.290	1.390	44. 4-МГП	0.030	0.210	67. н-Нонан	6.410	0.450			
22. 3-МГ	3.460	4.480	45. 3,4-ДМГ	0.000	0.070	68. C9+	22.020	28.380			
23. 1,3-ДМЦП (ц)	1.350	0.090	46. 3-МГП	0.070	0.630	69. в т. ч. Ар	5.970	26.900			

Сумма сырья: 100,000 Сумма катализата: 100,000

Фракционный состав и плотность для введенного углеводородного состава сырья, в ОС

НК [94.00 10% 106.0 50% 127.0 90% 156.0 КК [170.0 ρ, г/см3 [0.750

Рис. 4. Информация о составе сырья и катализата, вносимая в базу данных по эксплуатации катализаторов

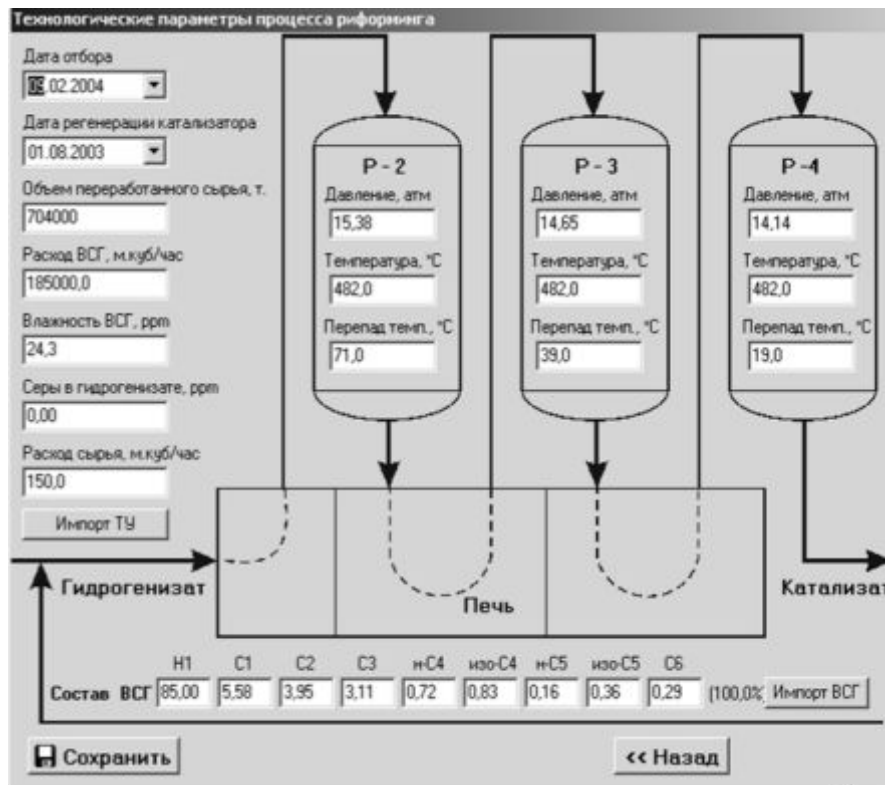


Рис. 5. Информация по технологическому режиму эксплуатации контакта

Накопленная таким образом база данных по эксплуатации катализаторов процесса риформинга позволяет перейти ко второму этапу – тестированию. Тестирование катализаторов и исследование кинетических закономерностей превращения углеводородов на поверхности платиносодержащих катализаторов процесса риформинга следует разбить на несколько этапов. Блок-схема процесса расчета приведена на рис. 8.

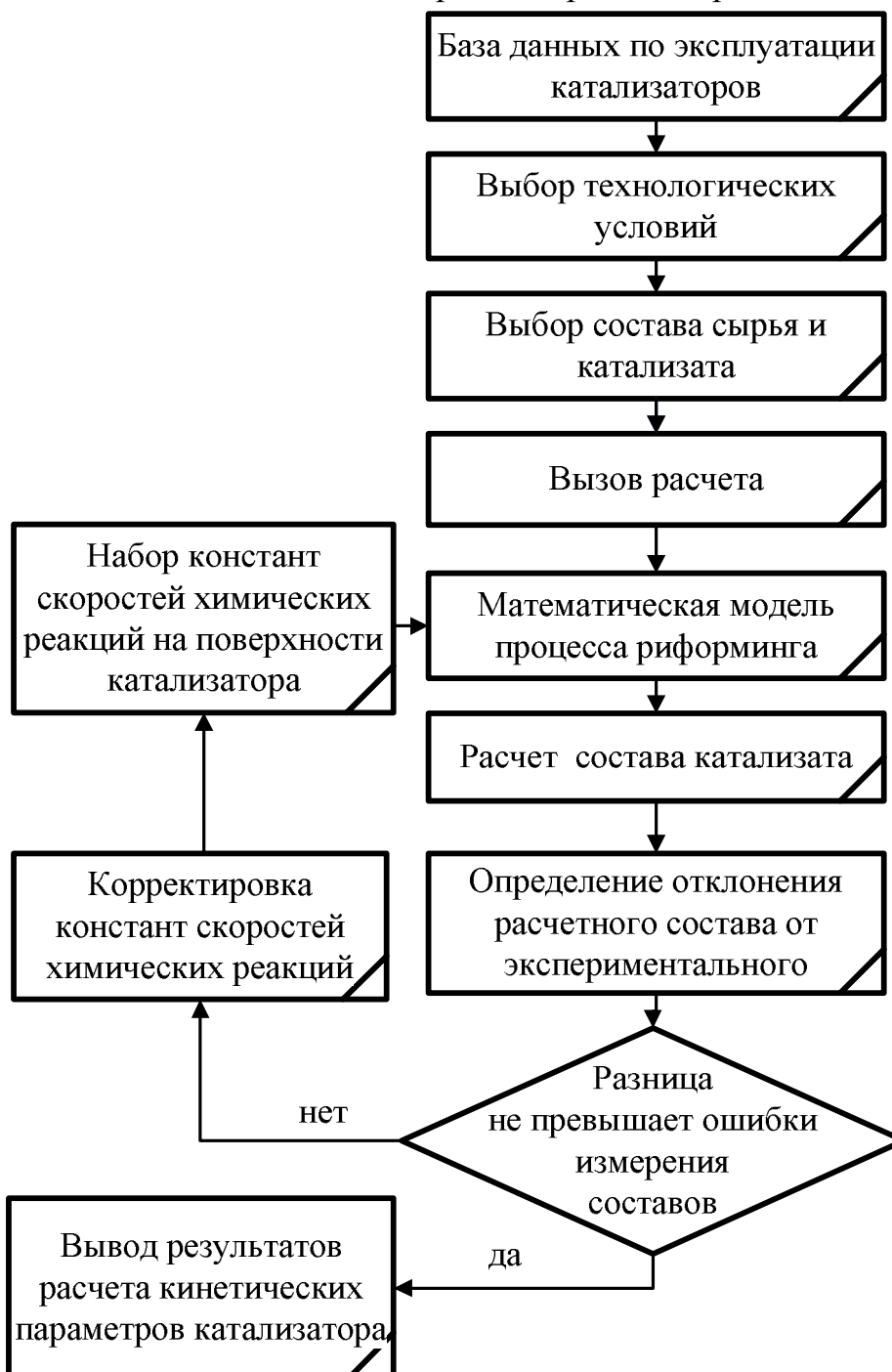


Рис. 6. Блок-схема расчета констант скоростей химических реакций

Информация, накопленная в базе данных по эксплуатации катализаторов, извлекается программой и запускается расчет констант скоростей. Первоначальный набор констант скоростей химических реакций, протекающих на поверхности платиносодержащего контакта, загружается в математическую модель. Математическая модель процесса риформинга объединяет в себе тепловую, гидродинамическую и кинетическую модель. Первоначальные константы скоростей химических реакций соответствуют старым типам катализаторов – платина на оксиде алюминия. Подстановкой их в математическую модель ориентировочных констант скоростей химических реакций решается прямая задача – расчет состава катализата по сырью и технологическим данным. Затем рассчитанный состав катализата сравнивается с экспериментальным составом и при условии отклонения, не превышающего погрешность экспериментального определения составов, расчет констант скоростей химических реакций на поверхности катализатора прекращается. На рисунках 7, 8 приведены результаты расчета состава катализата и сравнение его с экспериментальными данными для комплексной загрузки катализаторов RG-482, ПР-71 при различной температуре для подобранных констант. Полученные значения констант скоростей превращения углеводородов на поверхности платиносодержащего катализатора при различных температурах вносятся в базу данных. Таким образом, накапливается кинетическая информация для известных марок каталитических контактов при различной температуре и условиях эксплуатации, которая необходима для построения базы данных платиносодержащих катализаторов с последующим сравнением, выбором и оценкой эффективности применения каталитических контактов с учетом специфики перерабатываемого сырья и технологической схемы НПЗ.

Температура на вх. в Р -2= 480. Р -3= 480. Р -4= 480.
 Давление, аТМ 16.0 16.0 16.0
 Расх ог хлорорг-ки, ррм 2.2 2.2 2.2
 Сера в гидроген. , ррм, .10 Расход сырья, м.куб./час 180.0
 Влага, ррм 15.0 Вод-д 88.6 Скорость подачи 1.4
 Кратн.цирк. ВСГ, м.куб/м.куб=1200.0 моль/моль= 8.0 Числ.крек. .9
 Весовые % в расчете на катализат

; н-Парафины ;		; и-Парафины ;		; Нафтены-5 ;		; Нафтены-6 ;		; Ароматика ;	
; Расчет; Эксп.;		; Расчет; Эксп.;		; Расчет; Эксп.;		; Расчет; Эксп.;		; Расчет; Эксп.;	
; .00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;
; .00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;
; .29 ;	.29 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;
; 1.47 ;	1.43 ;	.56 ;	.63 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;
; 2.25 ;	2.19 ;	2.55 ;	2.88 ;	.06 ;	.04 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;
; 3.08 ;	3.00 ;	5.68 ;	6.41 ;	.56 ;	.44 ;	.02 ;	.02 ;	4.04 ;	4.02 ;
; 2.53 ;	2.46 ;	7.54 ;	8.52 ;	.78 ;	.62 ;	.13 ;	.13 ;	17.72 ;	17.63 ;
; .98 ;	.96 ;	3.31 ;	3.74 ;	.72 ;	.57 ;	.11 ;	.11 ;	20.56 ;	20.44 ;
; .23 ;	.22 ;	.85 ;	.96 ;	.00 ;	.00 ;	.31 ;	.31 ;	18.68 ;	18.58 ;
; .16 ;	.16 ;	.07 ;	.08 ;	.00 ;	.00 ;	.08 ;	.08 ;	4.67 ;	4.64 ;
Групповой состав									
; 11.00	10.70 ;	20.55	23.22 ;	2.12	1.67 ;	.66	.66 ;	65.67	65.32 ;

Результаты расчета

	; Сырье ;	; Р - 2 ;	; Р - 3 ;	; Р - 4 ;	; Катализат ;	
; H2 ;	.00 ;	.93 ;	1.63 ;	2.17 ;	.00 ;	
; C1 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	
; C2 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	.00 ;	
; C3 ;	.00 ;	.63 ;	.41 ;	.21 ;	.29 ;	
; nC4 ;	.00 ;	3.16 ;	2.06 ;	1.04 ;	1.47 ;	
; nC5 ;	.19 ;	4.84 ;	3.16 ;	1.59 ;	2.25 ;	
; nC6 ;	2.91 ;	6.62 ;	4.32 ;	2.17 ;	3.08 ;	
; nC7 ;	5.46 ;	5.43 ;	3.54 ;	1.78 ;	2.53 ;	
; nC8 ;	6.14 ;	2.11 ;	1.38 ;	.69 ;	.98 ;	
; nC9 ;	5.23 ;	.49 ;	.32 ;	.16 ;	.23 ;	
; nC10 ;	7.66 ;	.35 ;	.23 ;	.12 ;	.16 ;	
; iC4 ;	.00 ;	.84 ;	.75 ;	.55 ;	.56 ;	
; iC5 ;	.00 ;	3.80 ;	3.40 ;	2.49 ;	2.55 ;	
; iC6 ;	2.57 ;	8.48 ;	7.59 ;	5.54 ;	5.68 ;	
; iC7 ;	4.56 ;	6.74 ;	10.08 ;	7.37 ;	7.54 ;	
; iC8 ;	7.11 ;	4.95 ;	4.43 ;	3.24 ;	3.31 ;	
; iC9 ;	9.07 ;	1.27 ;	1.13 ;	.83 ;	.85 ;	
; iC10 ;	3.83 ;	.11 ;	.09 ;	.07 ;	.07 ;	
; ZP ;	.16 ;	.20 ;	.09 ;	.06 ;	.06 ;	
; MZP ;	1.77 ;	2.03 ;	.95 ;	.57 ;	.56 ;	
; DMZP ;	3.99 ;	2.83 ;	1.32 ;	.80 ;	.78 ;	
; ZG ;	1.51 ;	.27 ;	.09 ;	.02 ;	.02 ;	
; MZG ;	4.75 ;	1.60 ;	.55 ;	.13 ;	.13 ;	
; C8H ;	8.64 ;	4.00 ;	1.69 ;	.85 ;	.83 ;	
; C9H ;	5.51 ;	3.84 ;	1.32 ;	.32 ;	.31 ;	
; C10H ;	3.83 ;	.98 ;	.33 ;	.08 ;	.08 ;	
; BENZ ;	.31 ;	2.06 ;	3.02 ;	4.13 ;	4.04 ;	
; TOLY ;	1.72 ;	9.04 ;	13.26 ;	18.13 ;	17.72 ;	
; KSIL ;	2.88 ;	10.49 ;	15.38 ;	21.02 ;	20.56 ;	
; AP9 ;	5.06 ;	9.53 ;	13.97 ;	19.10 ;	18.68 ;	
; AP10 ;	5.06 ;	2.38 ;	3.49 ;	4.78 ;	4.67 ;	
; Октановое число катализата, пп и.м. ;			89.5			
; Октановое число катализата, пп и.м. ;			97.2			
Выход продукта=	85.87		83.5	Окт*т на 100т с-я	24.80	
П/(N+Ar) =	1.21	н-П/и-П=	1.02	.54	Дегидроцикл-я	24.80

Рис. 7. Решение прямой задачи для катализатора RG-482+ПР-71 (расчет состава катализата по кинетическим параметрам) при температуре 480 °С

Температура на вх. в Р -2= 490. Р -3= 490. Р -4= 490.
 Давление, аТМ 16.0 16.0 16.0
 Расход хлорог-ки, ррм 2.5 2.5 2.5
 Сера в гидроген. ,ррм, .10 Расход сырья, м.куб./час 180.0
 Влага, ррм 15.0 Вод-д 87.7 Скорость подачи 1.4
 Кратн.цирк. ВСГ, м.куб/м.куб=1200.0 моль/моль= 8.0 Числ.крек. 1.2
 Весовые % в расчете на катализат

; н-Парафины		; и-Парафины		; Нафтены-5		; Нафтены-6		; Ароматика	
; Расчет	; Эксп.	; Расчет	; Эксп.	; Расчет	; Эксп.	; Расчет	; Эксп.	; Расчет	; Эксп.
; .00	; .00	; .00	; .00	; .00	; .00	; .00	; .00	; .00	; .00
; .00	; .00	; .00	; .00	; .00	; .00	; .00	; .00	; .00	; .00
; .20	; .20	; .00	; .00	; .00	; .00	; .00	; .00	; .00	; .00
; 1.27	; 1.26	; .47	; .50	; .00	; .00	; .00	; .00	; .00	; .00
; 2.23	; 2.21	; 2.45	; 2.62	; .09	; .06	; .00	; .00	; .00	; .00
; 2.70	; 2.68	; 5.43	; 5.80	; .68	; .44	; .03	; .04	; 3.74	; 3.71
; 1.86	; 1.84	; 5.75	; 6.14	; .75	; .49	; .10	; .12	; 15.20	; 15.08
; .74	; .74	; 3.16	; 3.38	; .48	; .31	; .21	; .26	; 23.25	; 23.07
; .20	; .20	; .46	; .49	; .00	; .00	; .00	; .00	; 22.62	; 22.44
; .15	; .15	; .07	; .07	; .00	; .00	; .06	; .07	; 5.65	; 5.61
Групповой состав									
; 9.35	; 9.28	; 17.78	; 18.99	; 1.99	; 1.30	; .41	; .50	; 70.46	; 69.90

Результаты расчета

	; Сырье	; Р - 2	; Р - 3	; Р - 4	; Катализат;
; H2	; .00	; 1.02	; 1.78	; 2.30	; .00
; C1	; .00	; .00	; .00	; .00	; .00
; C2	; .00	; .00	; .00	; .00	; .00
; C3	; .00	; .49	; .30	; .12	; .20
; nC4	; .00	; 3.08	; 1.90	; .77	; 1.27
; nC5	; .19	; 5.39	; 3.33	; 1.35	; 2.23
; nC6	; 2.91	; 6.55	; 4.05	; 1.64	; 2.70
; nC7	; 5.46	; 4.50	; 2.78	; 1.13	; 1.86
; nC8	; 6.14	; 1.80	; 1.11	; .45	; .74
; nC9	; 5.23	; .48	; .30	; .12	; .20
; nC10	; 7.66	; .36	; .23	; .09	; .15
; iC4	; .00	; .79	; .67	; .45	; .47
; iC5	; .00	; 4.18	; 3.55	; 2.36	; 2.45
; iC6	; 2.57	; 9.24	; 7.86	; 5.21	; 5.43
; iC7	; 4.56	; 5.92	; 8.32	; 5.52	; 5.75
; iC8	; 7.11	; 5.38	; 4.58	; 3.04	; 3.16
; iC9	; 9.07	; .78	; .66	; .44	; .46
; iC10	; 3.83	; .12	; .10	; .07	; .07
; ZP	; .16	; .32	; .15	; .09	; .09
; MZP	; 1.77	; 2.50	; 1.16	; .70	; .68
; DMZP	; 3.99	; 2.77	; 1.28	; .77	; .75
; ZG	; 1.51	; .61	; .20	; .04	; .03
; MZG	; 4.75	; 1.77	; .59	; .10	; .10
; C8H	; 8.64	; 5.54	; 2.07	; .71	; .69
; C9H	; 5.51	; .00	; .00	; .00	; .00
; C10H	; 3.83	; 1.09	; .36	; .06	; .06
; BENZ	; .31	; 1.87	; 2.79	; 3.84	; 3.74
; TOLY	; 1.72	; 7.62	; 11.36	; 15.64	; 15.20
; KSIL	; 2.88	; 11.65	; 17.37	; 23.92	; 23.25
; AP9	; 5.06	; 11.33	; 16.90	; 23.26	; 22.62
; AP10	; 5.06	; 2.83	; 4.22	; 5.82	; 5.65
; Октановое число катализата, пп и.м.					; 92.9
; Октановое число катализата, пп и.м.					; 100.8
Выход продукта= 83.75					84.4 Окт*т на 100т с-я
П/(N+Ar) = 1.21 н-П/и-П= 1.02 .53 Дегидроцикл-я					29.75

Рис. 8. Решение прямой задачи для катализатора RG-482+PP-71 (расчет состава катализата по кинетическим параметрам) при температуре 490 °С

3.2. Построение базы данных для компьютерного анализа промышленных катализаторов риформинга

Информация по константам скоростей химических реакций, обработанная по предложенной методике, вносится в базу данных по катализаторам. Таким образом, созданная база данных катализаторов основана на результатах лабораторных исследований, опытно - промышленных испытаний и промышленной эксплуатации катализаторов. База данных позволяет в условиях замены каталитического контакта прогнозировать изменение текущей активности катализатора и качество получаемого целевого продукта.

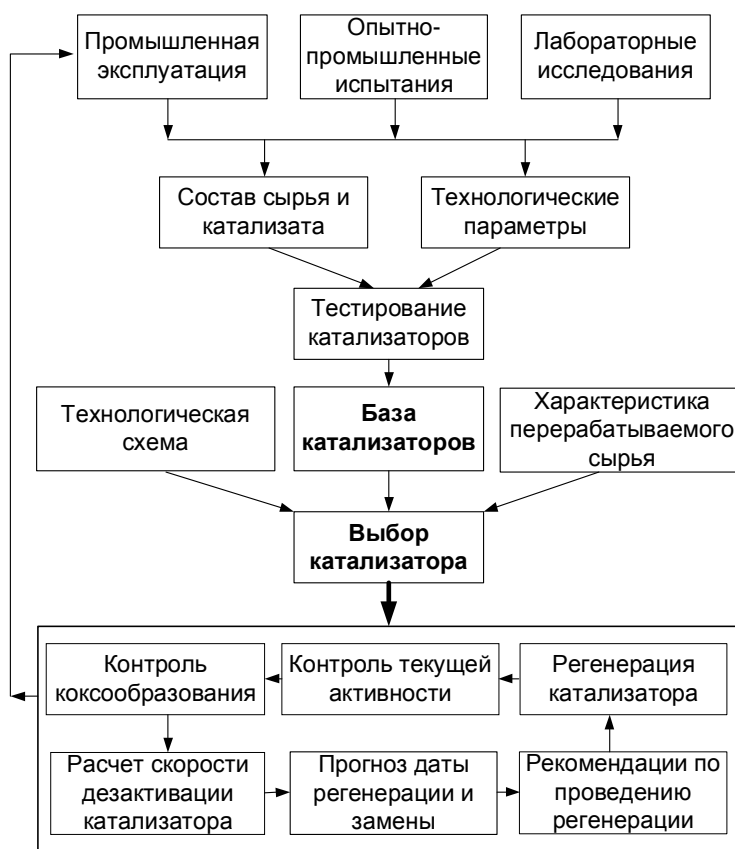


Рис. 9. Структурная схема построения и использования базы по катализаторам риформинга

После тестирования на основе информации по промышленной эксплуатации, испытаниях и лабораторных исследований катализаторов кинетические параметры катализатора вносятся в базу данных (рис. 9). Для проведения расчета на различных типах катализаторов достаточно выбрать технологическую установку (рис. 10), для которой выполняется расчет, марку контакта из предлагаемого списка (рис. 11), при этом ки-

нетические параметры, характерные для выбранного контакта автоматически загружаются в математическую модель.

Кроме этого, после выбора конкретного катализатора на технологической установке возможно осуществлять весь цикл сопровождения и контроля каталитического контакта. Информация по рабочим циклам эксплуатации катализатора, на установке риформинга отслеживается и анализируется с последующим уточнением его кинетических параметров. Таким образом, осуществляется исследование изменения каталитических свойств контактов от регенерации к регенерации.

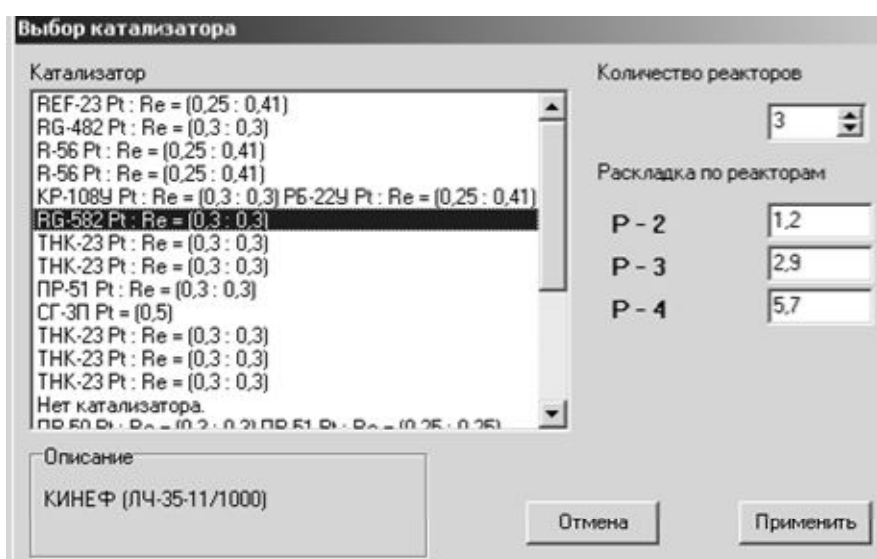


Рис. 10. База данных по катализаторам процесса риформинга

Разработанный способ исследования и тестирования катализаторов позволяет проводить их исследование на основе данных по лабораторным испытаниям, опытно-промышленным тестированиям, промышленной эксплуатации в различных условиях и проводятся в три этапа:

1. Выделяются параметры катализатора, которые определяющим образом влияют на его работу.

2. Устанавливаются функциональные зависимости выходных параметров от входных.

3. Проводится исследование катализаторов – расчет показателей, определение свойств (особенностей), изучение эволюции (развития, изменения).

Разработанный способ тестирования каталитических контактов совместно с созданной базой данных по катализаторам процесса риформинга позволяет производить сравнение технических и экономических показателей эксплуатации катализаторов при абсолютно идентичных исходных данных. Это позволяет увеличить достоверность прогноза замены катализатора и выбрать оптимальный каталитический контакт с

учетом специфики состава перерабатываемого сырья и технологических особенностей ведения процесса. Таким образом, разработанный программный комплекс по тестированию контактов процесса риформинга и база данных по катализаторам, совместно с уже созданными математическими моделями по расчету текущей активности, оптимальной активности, оптимизации режимов регенерации катализаторов, позволяют отслеживать и рассчитывать эксплуатацию катализаторов на стадиях от выбора до поддержания и восстановления их активности.

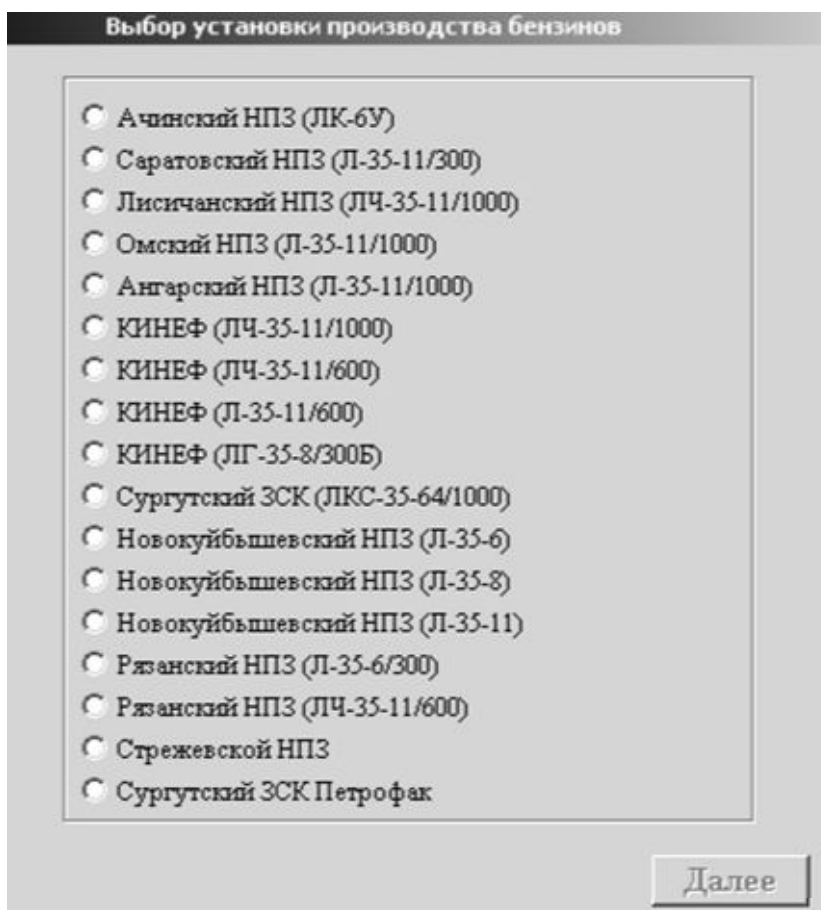


Рис.11. База данных по технологическим установкам процесса риформинга

В настоящее время процесс каталитического риформинга бензинов обеспечивает низкую себестоимость продукта и занимает центральное место при производстве высокооктановых автомобильных бензинов, кроме этого постоянно совершенствуется его технология, осуществляется поиск способов интенсификации уже действующих производственных установок, используя метод математического моделирования и, в частности, технологические моделирующие системы.

Оптимальный режим эксплуатации катализатора соответствует поддержанию оптимальной активности, которая определяется условия-

ми равновесия реакций коксообразование \leftrightarrow гидрирование промежуточных продуктов уплотнения. Количество кокса на катализаторе возрастает при отклонении активности от оптимальной, причем, чем больше это отклонение, тем больше степень зауглероживания катализатора. Регулирование активности катализатора в течение рабочего цикла позволяет снизить коксообразование на поверхности катализатора, что, в конечном итоге приводит к увеличению длительности межрегенерационного цикла на 20–30 % и, соответственно, к снижению себестоимости продукта. При этом определяющим образом на активность влияет углеводородный состав сырья. Если до настоящего времени сопоставимая оценка активности, селективности и стабильности катализаторов риформинга осуществлялась с применением лабораторных кинетических методов, то использование методики компьютерного моделирования позволяет повысить эффективность данного процесса за счет того, что математическая модель построена на физико-химических закономерностях процесса риформинга.

3.3. Работа с компьютерной моделирующей системой процесса каталитического риформинга углеводородов бензиновой фракции

3.3.1. Ввод данных

На кафедре химической технологии топлива Томского политехнического университета была разработана компьютерная моделирующая система для мониторинга и прогнозирования работы промышленных установок каталитического риформинга бензинов.

Работа с программой «Активность» начинается с выбора установки (вкладка «**Выбор установки**» в строке меню), но перед этим необходимо отключить функцию ЕТВД (Ctrl+E). После того как нужная установка выбрана необходимо определиться с технологическими параметрами и составами сырья и катализата. Их можно либо выбирать из уже имеющегося списка, либо формировать самостоятельно.

3.3.1.1. Набор данных в автоматическом режиме

Выбирая технологические параметры и составы сырья и катализата из уже имеющегося списка, необходимо во вкладке «**Данные**» выбрать пункт «**Выбор данных**» и в появившемся окне выбрать дату для дальнейших расчетов (рис. 14). Технологические параметры и составы сырья и катализата загрузятся автоматически.

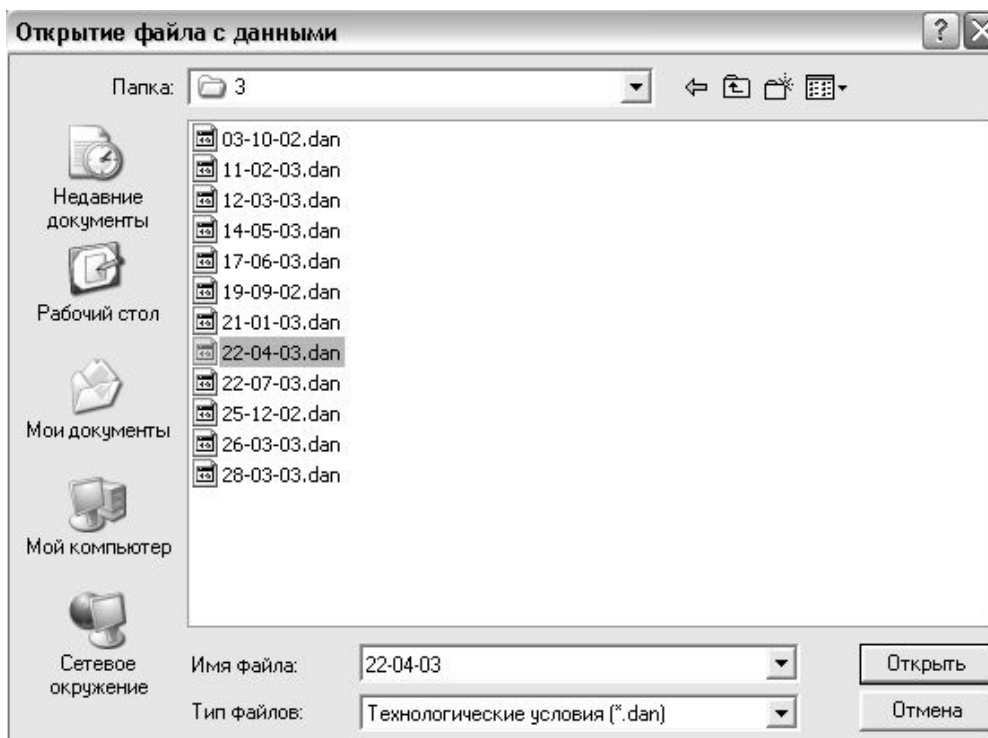


Рис. 14. Открытие файла с данными

3.3.1.2. Набор данных в ручном режиме

Для того чтобы задать технологические параметры вручную необходимо во вкладке «Данные» выбрать пункт «Набор данных» → «Технологические условия», заполнить ячейки в появившемся окне и сохранить набранные данные (рис. 15).

Формировать файл (с расширением *.sk), содержащий данные по составам сырья и катализата возможно также двумя способами.

1. Если данные по составам сырья и катализата содержат 69 компонентов, то файл с расширением *.sk можно формировать следующим образом: перейти на вкладку «Данные», выбрать пункт «Набор данных» → «Состав сырья и катализата». В появившемся окне (рис. 17), либо вручную заполнить ячейки, либо открыть уже имеющийся файл, с помощью функции «Открыть», либо импортировать данные из хроматограммы. Для этого копируем колонки состава сырья и катализата из Excel вместе с названиями компонентов (рис. 16), отмечаем в окне «Вставить данные из буфера Excel», применяем и закрываем это окно, затем нажимаем кнопку, выделенную на рис. 17, и в появившихся окнах ввести номера скопированных столбцов (рис. 16). В данном случае это будут сырье – 2 и катализат – 3 (рис. 18). После чего необходимо сохранить полученный файл с помощью функции «Сохранить как».

Технологические параметры процесса риформинга

Дата отбора: 04.08.2008

Дата регенерации катализатора: 13.12.2005

Объем переработанного сырья, т.: 177727

Расход ВСГ, м.куб/час: 194000,0

Влажность ВСГ, ppm: 23,0

Серы в гидрогенизате, ppm: 0,07

Расход сырья, м.куб/час: 155,0

P-2

Давление, атм: 14,70

Температура, °C: 488,0

Перепад темп., °C: 73,0

P-3

Давление, атм: 14,33

Температура, °C: 488,0

Перепад темп., °C: 37,0

P-4

Давление, атм: 14,03

Температура, °C: 488,0

Перепад темп., °C: 18,0

Печь

Гидрогенизат → Катализат →

Состав ВСГ	H1	C1	C2	C3	n-C4	изо-C4	n-C5	изо-C5	C6	
	84,70	5,36	4,11	3,44	0,79	1,00	0,19	0,20	0,21	(100,0%)

Сохранить << Назад

Рис. 15. Технологические параметры процесса риформинга

Microsoft Excel - данные для SK.xls по 7 циклу/Г

Файл Правка Вид Вставка Формат Сервис Данные Окно Справка

Arial Cyr 9 Ж К Ч

B12 fx Компоненты

	BI	BJ	BK	BL	BM
	1	2	3		
2	Компоненты	Сырье	Стаб.кат-т		
3	этан	0,00			
4	пропан	0,00	0,01		
5	изобутан	0,00	0,06		
6	n-бутан	0,00	0,32		
7	изопентан	0,01	1,61		
8	n-пентан	0,01	1,06		
9	2,2-диметилбутан	0,02	1,43		
10	циклопентан	0,30	0,19		
11	2,3-диметилбутан	0,38	1,53		
12	2-метилпентан	4,57	8,83		
13	3-метилпентан	3,83	7,13		
14	n-гексан	14,96	11,42		
15	метилциклопентан	10,65	3,89		
16	непредельные	0,00	0,03		

Рис.16. Формирование данных по сырью и катализату

Состав сырья и катализата

Состав сырья и катализата, % вес.

Сырье		Катализат		Сырье		Катализат		Сырье		Катализат	
1. Этан	0,000	0,000	24. 1,3-ДМЦП (т)	1,200	0,460	47. нафт. до С8	1,710	0,080			
2. Пропан	0,000	0,100	25. 1,2-ДМЦП (т)	2,030	0,100	48. н-Октан	2,540	0,720			
3. изо-Бутан	0,000	1,120	26. н-Гептан	9,140	3,210	49. 1,2-ДМЦГ (т)	0,620	0,030			
4. н-Бутан	0,000	1,760	27. 1,2-ДМЦП	0,460	0,150	50. 1,3-ДМЦГ (т)	0,180	0,020			
5. изо-Пентан	0,000	2,720	28. 2,3-ДМГ	0,190	0,280	51. 2,3,5-ТМГ	0,210	0,050			
6. н-Пентан	0,000	1,690	29. 1,1,3-ТМЦП	4,000	0,020	52. 2,2-ДМГП	0,090	0,080			
7. 2,2-ДМБ	0,000	0,320	30. МЦГ	3,000	0,070	53. 2,4-ДМГП	0,500	0,170			
8. ц-Пентан	0,000	0,050	31. 2,5-ДМГ	0,350	0,190	54. 2,2,3-ТМГ	0,450	0,150			
9. 2,3-ДМБ	0,000	0,220	32. 2,4-ДМГ	0,630	0,280	55. 2,М, 3-ЭГ	0,040	0,040			
10. 2-МП	0,030	1,2	43. 2-МГП	1,190	0,720	56. нафт. до С9	3,360	0,020			
11. 3-МП	0,040	1,2	44. 4-МГП	0,350	0,370	67. н-Нонан	6,140	0,500			
12. н-Гексан	0,260	1,2	45. 3,4-ДМГ	0,080	0,110	68. С9+	29,470	29,030			
13. МЦП	0,370	0,1	46. 3-МГП	0,720	1,140	69. в т. ч. Ар	7,120	26,690			
14. 2,2-ДМП	0,000	0,1									
15. 2,4-ДМП	0,080	0,1									
16. Бензол	0,050	2,1									
17. 2,2,3-ТМП	0,000	0,1									
18. 3,3-ДМП	0,020	0,1									
19. ц-Гексан	1,020	0,1									
20. 2-МГ	1,690	3,260									
21. 2,3-ДМП	0,860	1,210									
22. 3-МГ	2,690	4,040									
23. 1,3-ДМЦП (т)	0,940	0,070									

Сумма сырья: 99,980 Сумма катализата: 101,010

Фракционный состав и плотность для введенного углеводородного состава сырья, в 0С

НК 10% 50% 90% КК р. г/см3

Открыть Сохранить как **Импорт из хроматограммы** Далее

Рис. 17. Импорт данных углеводородного состава

Углеводородный состав

Номер столбца сырья(гидрогенизата) (0 - если нет такого)

OK Cancel

Углеводородный состав

Номер столбца катализата (0 - если нет такого)

OK Cancel

Рис. 18. Выбор состава сырья и катализата при формировании данных

2. Если данных по составам сырья и катализата больше, чем 69 компонентов, то файл с расширением *.sk формируют следующим образом:

На основе полученных экспериментальных данных (рис. 19), причем компонентов может быть больше 250, мы должны сформировать файл Excel следующего вида (рис. 20).

Пики

№	Время, мин	Компонент	Вес, %	Объем, %	Мол. %
1	6,367	2,2-диметилбутан	0,008	0,009	0,009
2	7,117	циклопентан/МТБЭ	0,038	0,038	0,039
3	7,167	2,3-диметилбутан	0,184	0,206	0,189
4	7,283	2-метилпентан	1,375	1,552	1,412
5	7,783	3-метилпентан	1,323	1,468	1,358
6	8,483	n-гексан	4,092	4,576	4,202
7	9,650	2,2-диметилпентан	0,055	0,060	0,056
8	9,800	метилциклопентан	2,122	2,090	2,179
9	10,000	2,4-диметилпентан	0,216	0,237	0,222
10	10,317	2,2,3-триметилбутан	0,011	0,012	0,011
11	11,267	бензол	0,532	0,447	0,547
12	11,617	3,3-диметилпентан	0,042	0,045	0,043
13	11,883	циклогексан	1,845	1,748	1,895
14	12,650	2-метилгексан	2,138	2,324	2,196
15	12,767	2,3-диметилпентан	0,981	1,040	1,007
16	12,967	1,1-диметилциклопентан	0,196	0,191	0,201
17	13,400	3-метилгексан	3,278	3,518	3,367

Рис. 19. Исходные данные

	А	В	С	Д
1	Компонент	Вес, %		
2	2,2-диметилбутан	0,008		
3	циклопентан/МТБЭ	0,038		
4	2,3-диметилбутан	0,184		
5	2-метилпентан	1,375		
6	3-метилпентан	1,323		
7	n-гексан	4,092		
8	2,2-диметилпентан	0,055		
9	метилциклопентан	2,122		
10	2,4-диметилпентан	0,216		
11	2,2,3-триметилбутан	0,011		
12	бензол	0,532		
13	3,3-диметилпентан	0,042		
14	циклогексан	1,845		

Рис. 20. Содержание компонентов бензиновой фракции

Следующим шагом, необходимо создать исходный файл для программы активность. Для этого удаляем все ненужные столбцы, т. е. файл должен выглядеть, как показано на рис. 3. Значения концентраций должны быть записаны через точку (0.02, 0.15 и т. д). Это делается либо вручную, либо выделяется столбец, где нужно заменить запятую на точку и через панель управления → язык и региональные настройки → языковые стандарты и форматы → настройка → вкладка: числа в графе: разделитель целой и дробной части установить точку. Если в названиях компонентов встречаются запятые, то менять на точки их не нужно! Так же необходимо столбец концентраций отформатировать по левому краю.

Ширина первого столбца должна быть 317 пикселей (рис. 21), сохраняем полученный файл как тип файла: **форматированный текст (разделитель-пробел)** (рис. 22).

	A	B	C	D	E
1	2,2-диметилбутан	0.008			
2	циклопентан/МТБЭ	0.038			
3	2,3-диметилбутан	0.184			
4	2-метилпентан	1.375			
5	3-метилпентан	1.323			
6	n-гексан	4.092			
7	2,2-диметилпентан	0.055			
8	метилциклопентан	2.122			
9	2,4-диметилпентан	0.216			
10	2,2,3-триметилбутан	0.011			
11	бензол	0.532			
12	3,3-диметилпентан	0.042			
13	циклогексан	1.845			
14	2-метилгексан	2.138			
15	2,3-диметилпентан	0.981			
16	1,1-диметилциклопентан	0.196			
17	3-метилгексан	3.278			
18	1с,3-диметилциклопентан	0.881			
19	1t,3-диметилциклопентан	0.813			
20	3-этилпентан	0.307			

Рис. 21. Формирование файлов

Через **Far, Total Commander** (или другую оболочку) смотрим, на какой позиции стоят значения, первая цифра должна стоять на **45** позиции, если нет, то в сохраненном файле можно менять ширину столбца (317 пикселей), добиться нужной позиции.

Задаем расширение файлу ***.kat**, если был создан файл с катализатором и ***.sir**, если мы расшифровывали сырье (рис. 23).

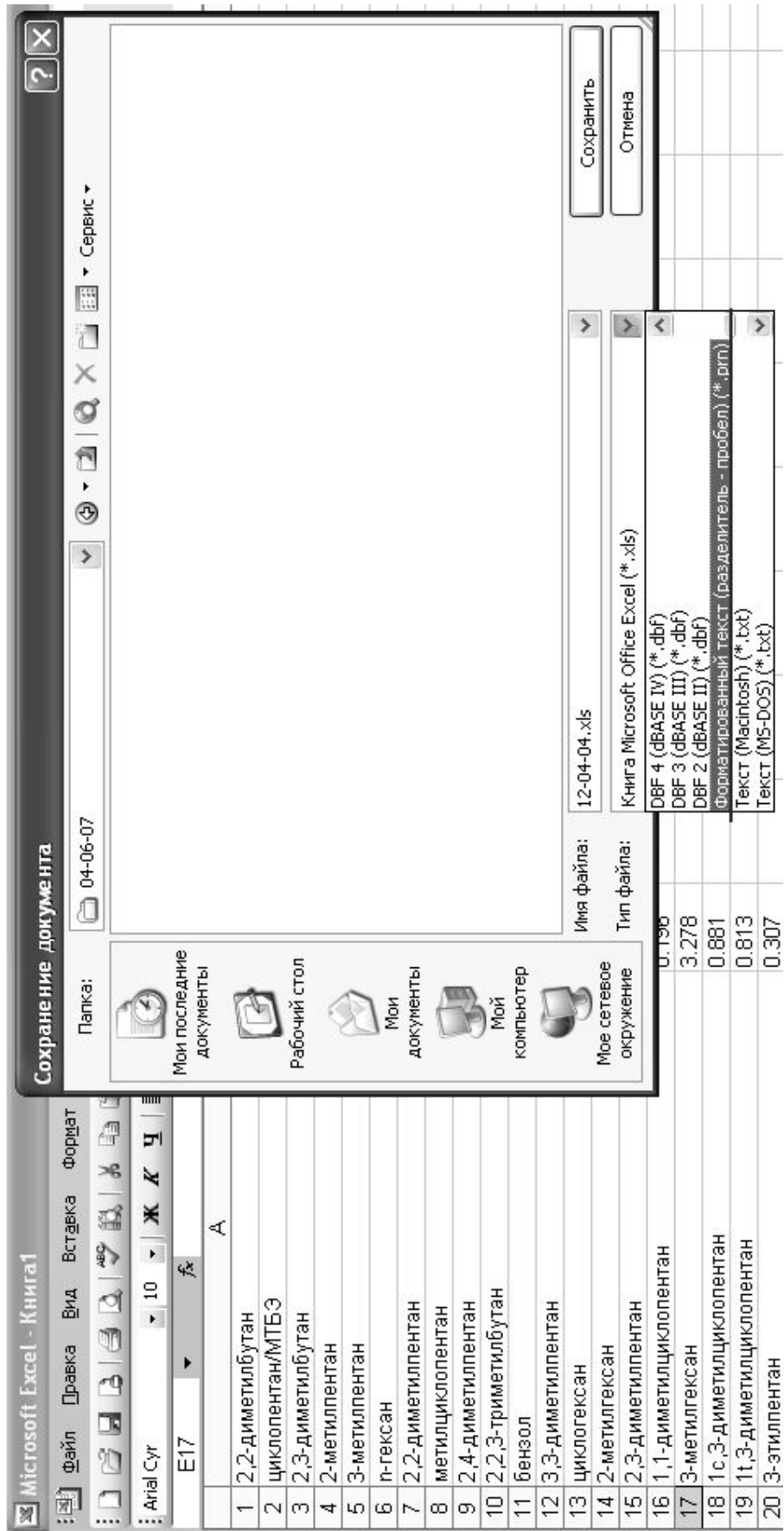


Рис. 22. Сохранение данных в формате *.prn

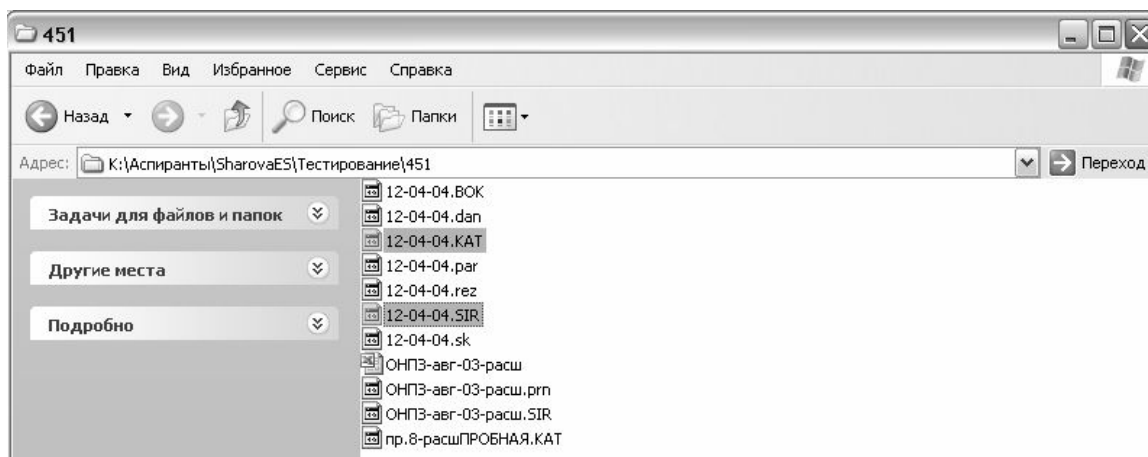


Рис. 23. Изменение расширения файлов

Затем запускаем программу, выбираем меню «Формирование.sk».(рис. 24)

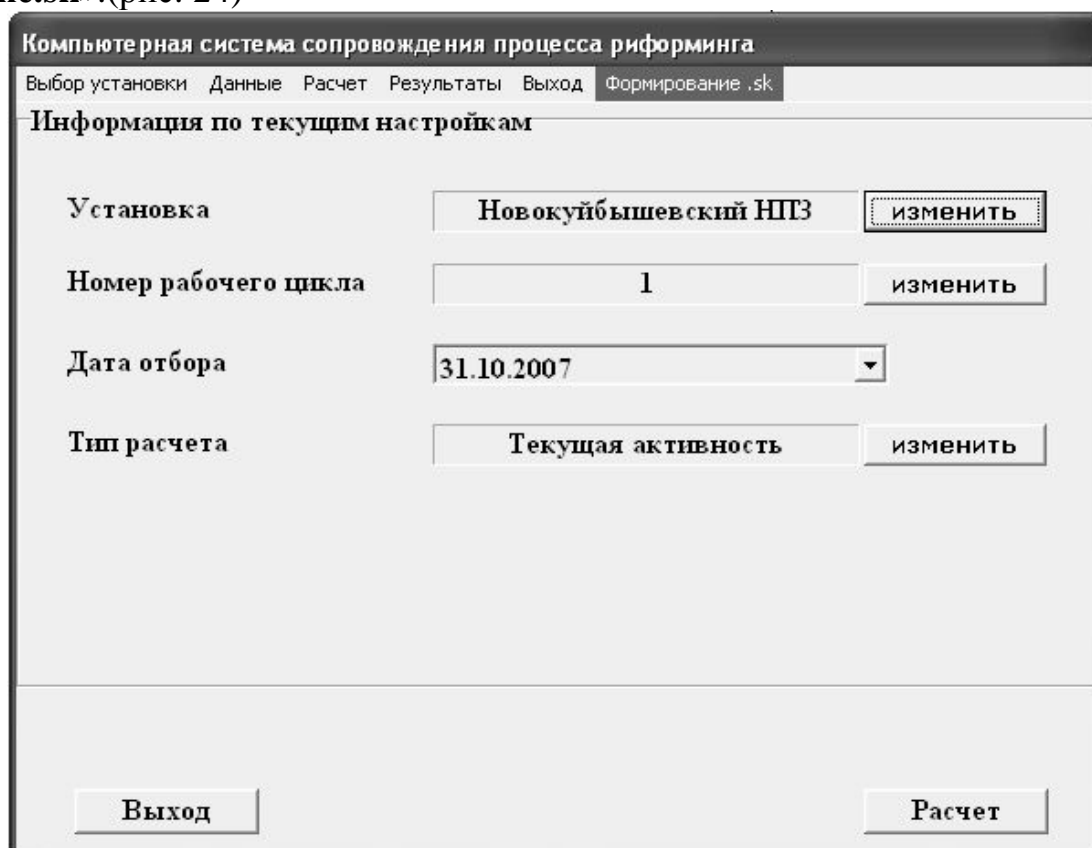


Рис. 24. Формирование файла *.sk

Запускается соответствующее приложение. Выбираем установку, нажимаем «Далее».

Запускается соответствующее приложение. Выбираем установку, нажимаем «Далее». Выбираем меню «Данные» → «Набор данных» (рис. 25).



Рис. 25. Набор данных

Набираем технологические данные из плана эксперимента, ставим соответствующую дату, сохраняем. Появляется следующее рабочее окно, где требуется ввести данные по сырью. Выбираем «Открыть». В типе файлов выбираем «Сырьё». И выбираем сформированный файл *.sir (рис. 26)

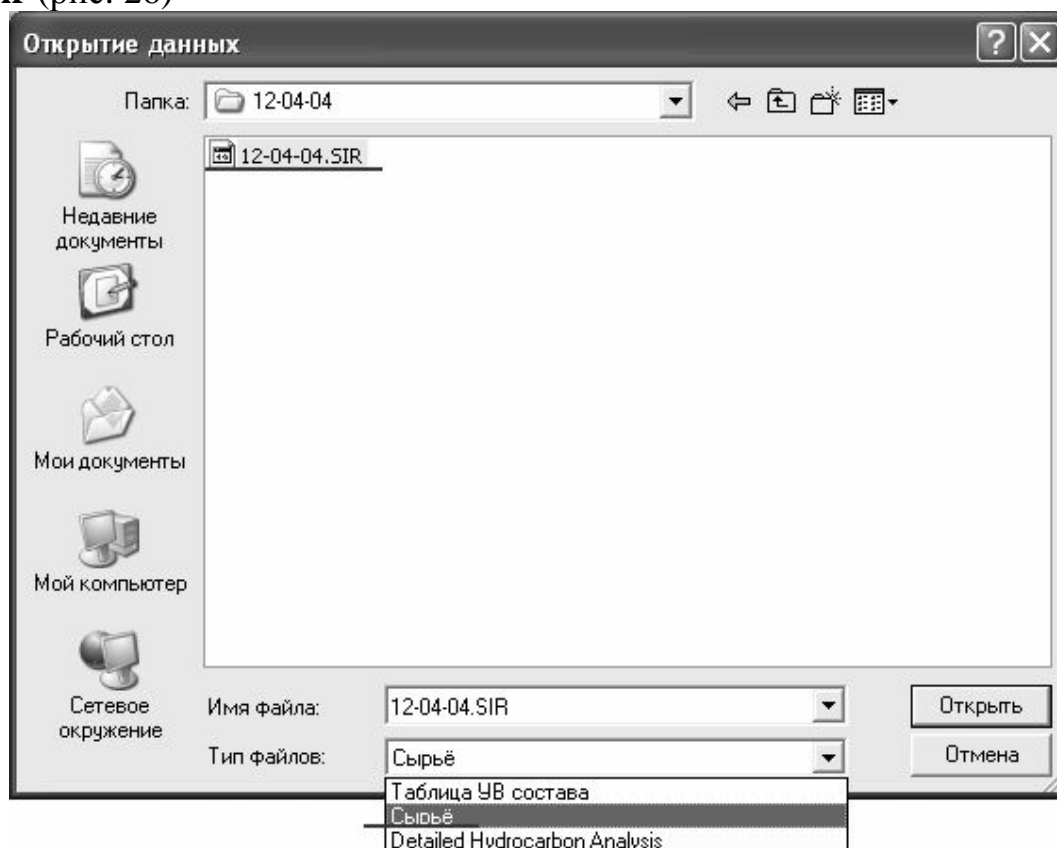


Рис. 26. Открытие данных

Нажимаем «Далее». Таким же образом считываем катализат. Нажимаем «Далее». Программа проводит проверку заданных веществ с

базой данных. Если какое-то вещество не задано в базе данных, программа выдает следующее окошко, (рис. 27).

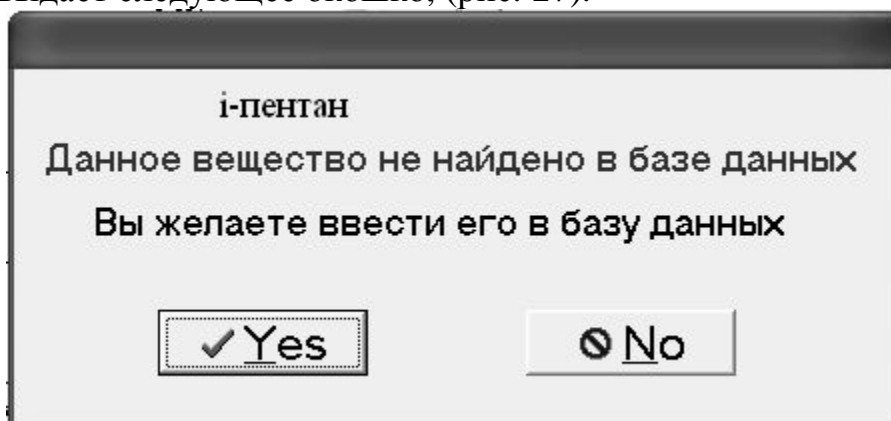


Рис. 27. Ввод веществ в базу данных программы

В случае, если вещество не относится к непредельным (окончание **-ен**), нажимаем **Yes** и следуем инструкциям. Программа автоматически проведет проверку и после занесения всех неизвестных компонентов в базу данных будет сформирован файл **.sk** и программа вернется к начальному окну.

Формируем необходимое количество файлов. Они автоматически сохраняются в подкаталоге программы. Завершаем работу с модулем нажатием кнопочки **«Выход»**.

3.3.2. Расчеты, проводимые при мониторинге установок риформинга бензиновой фракции

После того как введены технологические параметры, катализатор и составы сырья и катализата можно приступить к расчетам.

3.3.2.1. Расчет текущей активности катализатора

Активность – удельная стационарная скорость химической реакции при заданных T , P и составе.

Для расчета текущей активности катализатора необходимо:

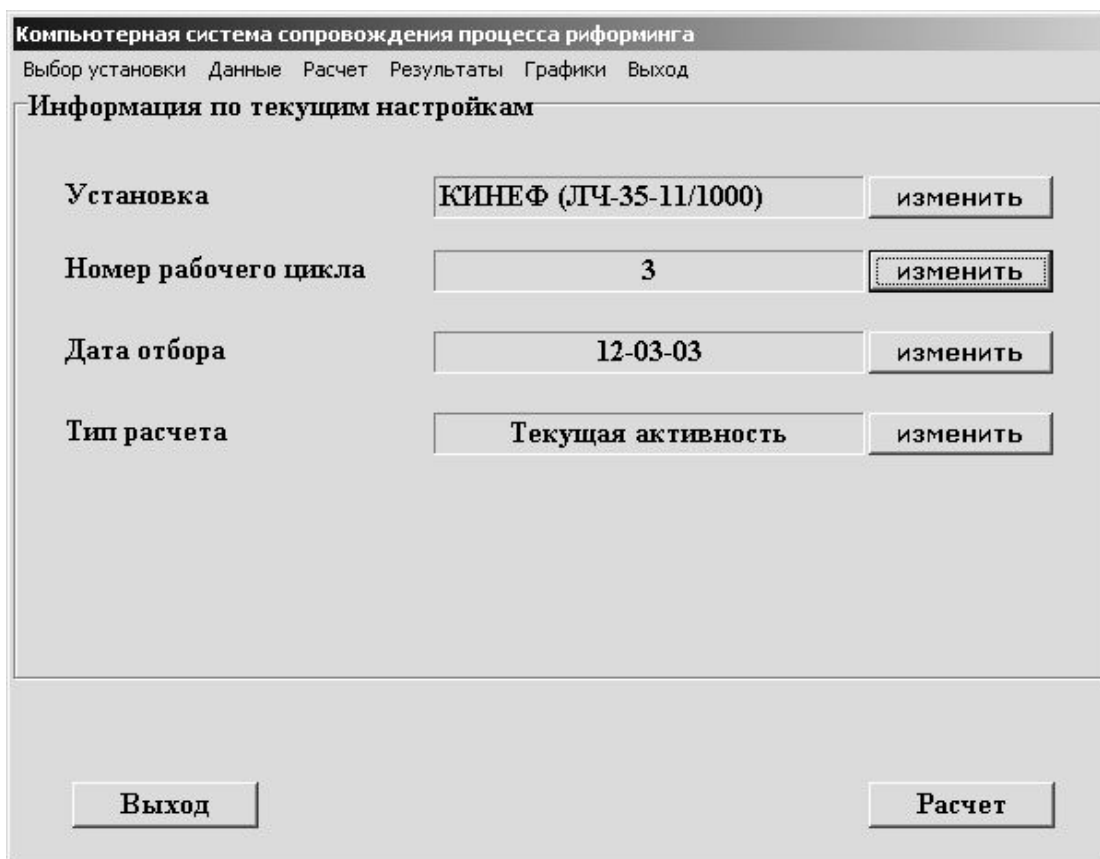


Рис. 28. Активное окно программы сопровождения процесса риформинга

1. В поле «**Тип расчета**» (рис. 28) установить «**Текущая активность**».
2. Выбрать пункт меню «**Расчет**» → «**Расчет текущей активности**», либо нажать на кнопку «**Расчет**» внизу главного окна программы. Далее появится окно с технологическими данными, где при необходимости можно внести изменения и нажать кнопку «**Далее**». После этого будет произведен расчет и появится окно с основными результатами проведенного расчета.
3. При необходимости расчета других дат, повторяем пункты 1–2.

3.3.2.2. Расчет оптимальной активности катализатора

При расчете оптимальной активности необходимо:

1. В поле «**Тип расчета**» (рис. 28) установить «**Оптимальная активность**».
2. Выбрать пункт меню «**Расчет**» → «**Расчет оптимальной активности**», либо нажать на кнопку «**Расчет**» внизу главного окна программы. Далее появится окно, где будет предложено выбрать состав сырья и катализата (файл *.sk), после чего в окне с техно-

логическими данными при необходимости можно внести изменения и нажать кнопку «Далее». После этого необходимо будет указать, на какое значение октанового числа проводить исследование активности катализатора (рис. 29). Далее будет произведен расчет и появится окно с основными результатами проведенного расчета.

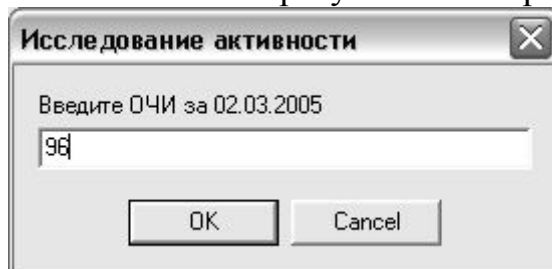


Рис. 29. Окно задания определенного октанового числа

3. При необходимости расчета других дат, повторяем пункты 1–2.

3.3.2.3. Исследование влияния состава сырья

Исследования влияния состава сырья на процесс проводить следующим образом:

1. В поле «Тип расчета» (рис. 28) установить «Исследование влияния состава сырья» либо выбрать пункт меню «Расчет» → «Исследование влияния состава сырья». Далее появится окно, где будет предложено выбрать состав сырья и катализатора (файл .sk), именно выбирая различное сырье (за разные даты) и осуществляется исследование влияния состава сырья.
2. После осуществления расчета появится окно с основными результатами проведенного расчета и состав сырья за ту или иную дату.
3. При необходимости расчета других дат, повторяем пункты 1–2.

3.3.2.4. Расчет скорости дезактивации катализатора

Скорость дезактивации катализатора рассчитывают следующим образом:

1. При расчете скорости дезактивации катализатора необходимо, чтобы все имеющиеся данные за цикл хранились в одной папке. Расчет будет проводиться сначала цикла, поэтому сначала выбирают базовую дату в поле «Дата отбора» (рис. 28).
2. В поле «Тип расчета» нужно установить «Расчет скорости дезактивации катализатора» либо выбрать пункт меню «Расчет» → «Расчет дезактивации», появится окно расчета дезактивации (рис. 30).

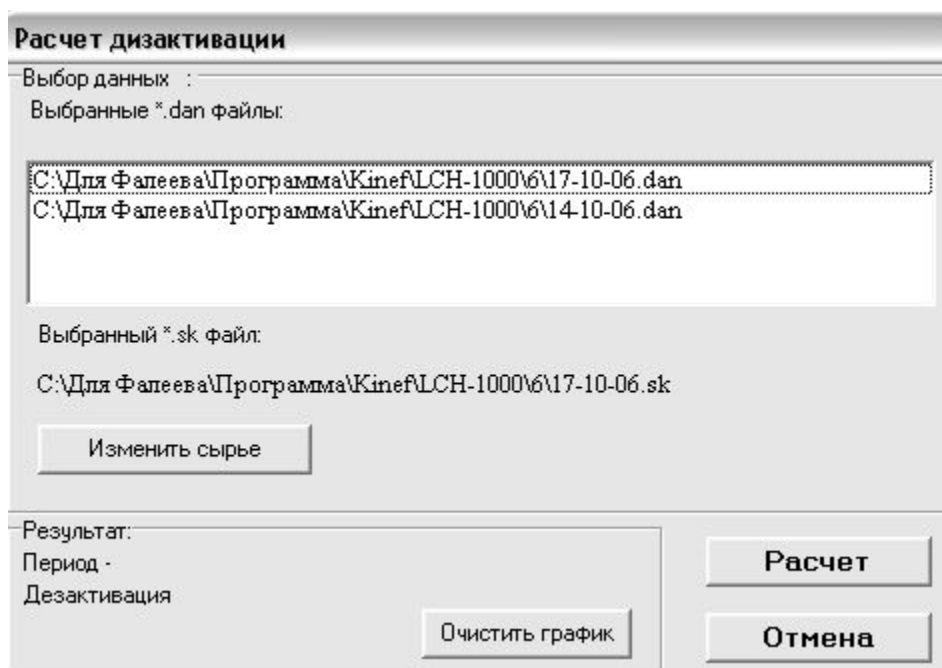


Рис. 30. Расчет дезактивации

3. Перед расчетом очищаем график. Далее нажимается кнопка «**Расчет**» и выполняется расчет сначала за первую дату затем за вторую, как обычный расчет активности.
4. После расчета на графике расчета скорости дезактивации будут показаны точки результатов расчета дезактивации, а на панели «**Результат**» будет отображена дезактивация катализатора за указанный период.
5. Для расчета дезактивации за следующую дату нажимаем «**Отмена**» и в поле «**Дата отбора**» выбираем следующую дату и уже без очистки графика продолжаем «**Расчет**».

3.3.2.5. Прогноз активности катализатора

Активность катализатора является важным технологическим параметром. Она варьируется от 1 до 0. Данный программный продукт позволяет проводить прогноз активности катализатора на длительный интервал времени, что дает возможность промышленникам корректировать технологические параметры и планировать время регенерации катализатора.

При выполнении прогнозных расчетов важную роль играет водород, в особенности при работе на несбалансированных по рению катализаторах. Как известно, водород в риформинге является продуктом реакций дегидрирования и дегидроциклизации. Расходуется водород в ре-

акциях гидрогенолиза (металлические центры катализатора) и гидрокрекинга (кислотные центры). Энергия активации целевых реакций нафтенов и парафинов существенно ниже, чем побочных. Поэтому при возрастании активности (увеличение температуры или снижение нагрузки по сырью) скорость побочных реакций увеличивается больше, чем целевых ($a_{\text{текущая}} > a_{\text{опт}}$) и происходит образование продуктов уплотнения снижается концентрация H_2 в ВСГ.

Прогноз работы установки на определенный период состоит из следующих операций:

1. Выбрать пункт меню «**Данные**» → «**Выбор данных**» и выбрать файл с технологическими данными для расчета (там же должен быть и одноименный файл с составом сырья и катализата, иначе программа выдаст предупреждение об его отсутствии), за эту дату уже должна быть просчитана текущая активность.
2. Выбрать пункт меню «**Расчет**» → «**Прогноз активности катализатора**». Далее появится окно с технологическими данными, где в начале расчета необходимо поставить объем переработанного сырья равным 0 (объем здесь считается от текущей даты), при дальнейших расчетах необходимо изменить дату отбора, на которую делается прогноз, и объем переработанного сырья поставить и нажать «**Далее**». После этого будет произведен расчет и появится окно с результирующим файлом, где нужно посмотреть октановое число по исследовательскому методу.
3. При необходимости прогноза на другую дату, повторяем пункты 1–2. Важно менять дату отбора в окне технологических параметров, так как в сводной таблице сортировка идет по дате.

3.3.2.6. Исследование влияния режимов

Подбор оптимальных технологических параметров является одной из отличительных особенностей данного программного продукта от аналогов. Пользователь может подбирать технологические параметры таким образом, чтобы получить требуемое октановое число, выход продукта, а также увеличить межрегенерационный цикл катализатора с помощью исследования влияния режимов.

1. В поле «**Тип расчета**» (рис. 28) установить «**Исследование влияния режимов**», либо выбрать пункт меню «**Расчет**» → «**Исследование влияния режимов**». Далее появится окно с технологическими параметрами проведения процесса, нажав кнопку «**Далее**» мы проводим расчет.

2. В поле «Дата отбора» выбирая различные даты, проводится расчет «Исследование влияния режимов». Таким образом, в результирующую таблицу записываются результаты расчетов, по которым мы и оцениваем, как влияет тот или иной технологический режим на процесс.

3.3.2.7. Исследование катализаторов

Перспективное развитие каталитических процессов нефтепереработки объективно связано с повышением наукоемкости этих процессов и, соответственно, уровня, как отдельных процессов, так и всей структурной составляющей всего производства.

Риформинг является наиболее экономичным способом получения высокооктановых катализаторов. Дальнейшее повышение эффективности этого процесса как в рамках оптимизации, тестирования и выбора катализаторов, совершенствование конструкции реакторного блока, так и непрерывного мониторинга процесса связано с развитием и применением метода математического моделирования на физико-химической основе.

Метод математического моделирования в практике кинетического и технологического анализа процессов обеспечивает возможность оценки кинетических параметров различных контактов методом решения обратной кинетической задачи и прогнозирования показателей текущей и стационарной активности, избирательности и длительности межрегенерационного пробега в условиях промышленной эксплуатации. Математическая модель при этом строится на основе нестационарной кинетической составляющей, учитывающей физико-химические закономерности превращения углеводородов на поверхности контакта и технологические особенности промышленной установки, а также внутризаводской базы данных по этому процессу.

Точность расчетов и получение достоверных результатов определяется правильностью формирования формализованного механизма многокомпонентного процесса каталитического риформинга на Pt-катализаторах путем агрегирования углеводородов по принципу близости их реакционной способности и учетом нестационарности кинетических параметров катализатора вследствие его дезактивации за счет физического старения, отравления и коксообразования. Нестационарный характер превращения углеводородов объективно приводит к необходимости учета закономерного изменения констант скоростей всех стадий процесса превращения углеводородов.

Таким образом, рассчитать кинетические параметры каталитических контактов по измеряемым концентрациям при различных температурах не вызывает затруднений. Другую картину мы наблюдаем в случае многокомпонентных процессов нефтепереработки. Изменение температуры процесса является следствием протекания множества реакций на поверхности катализатора и однозначной зависимости для расчета энергии активации по изменению температуры не существует. Оценить не только энергетический компонент константы скорости, которым, в основном, оперируют при сравнении и тестировании катализаторов, но и энтропийную составляющую, вклад которой в современных катализаторах для многокомпонентного процесса риформинга представляет собой последовательность этапов формирования схемы механизма, построения кинетической модели и модели реактора с последующей оценкой кинетических параметров. Поскольку энергетический и энтропийный факторы действуют, по существу, в противоположных направлениях, то именно их комплексное рассмотрение и исследование взаимовлияния позволяет решать проблемы обоснованного выбора и сравнительной оценки эффективности Pt-катализаторов на основе разработанной нестационарной кинетической модели процесса риформинга с учетом реакционной способности углеводородов перерабатываемого сырья.

Таблица 14

Установка	Катализаторы
Ачинский НПЗ (ЛК-6У)	Ref-23, R-98
Саратовский НПЗ (Л-35-11-300)	РБ-44У
Лисичанский НПЗ (ЛЧ-35-11/1000)	РБ-44У
Омский НПЗ (Л-35-11/1000)	R-56, R-86, RU-125, РБ-44У
Ангарский НПЗ (Л-35-11/1000)	КР-108У
КИНЕФ (ЛЧ-35-11/1000)	RG-582, ПР-71
КИНЕФ (ЛЧ-35-11/600)	ТНК-23
КИНЕФ (ЛЧ-35-11/300)	ТНК-23
КИНЕФ (ЛЧ-35-11/300Б)	ПР-51
Сургутский ЗСК (ЛКС-35-64/1000)	СГ-3П
Новокуйбышевский НПЗ (Л-35-6)	ТНК-23, RG-682
Новокуйбышевский НПЗ (Л-35-8)	ТНК-23, RG-682
Новокуйбышевский НПЗ (Л-35-11)	ТНК-23, RG-682
Рязанский НПЗ (Л-35-6/300)	ПР-50
Рязанский НПЗ (Л-35-11/600)	ПР-50
Стрижевской НПЗ	КР-108У
Сургутский ЗСК Петрофак	КР-108У

Существует множество катализаторов позволяющих повысить выход или октановое число риформата (табл. 14). Но одни катализаторы слишком чувствительны к составу сырья, другие стоят баснословно много, третьи требуют поддержания высоких температур. Подбор катализатора очень сложная и наукоемкая задача. Данная программа позволяет проводить исследование различных типов катализаторов и на основе расчетов подбирать необходимый катализатор.

Для наглядности рассмотрим пример расчета по исследованию катализаторов. Выбираем установку и дату отбора сырья, для которой необходимо произвести расчеты (рис. 31). В поле «**Тип расчета**» установить «**Исследование катализаторов**» либо выбрать пункт меню «**Расчет**» → «**Исследование катализаторов**» (рис. 32). Далее появится окно с различными катализаторами, относящимися к данной установке (рис. 33). Выбрав катализатор, нажимаем кнопку «**Далее**».

Компьютерная система сопровождения процесса риформинга		
Выбор установки Данные Расчет Результаты Выход		
Информация по текущим настройкам		
Установка	КИНЕФ (ЛЧ-35-11/1000)	ИЗМЕНИТЬ
Номер рабочего цикла	6	ИЗМЕНИТЬ
Дата отбора	03-02-06	ИЗМЕНИТЬ
Тип расчета	Текущая активность	ИЗМЕНИТЬ
Тип катализатора	RG-582	
Выход		Расчет

Рис. 31. Активные кнопки для изменения параметров

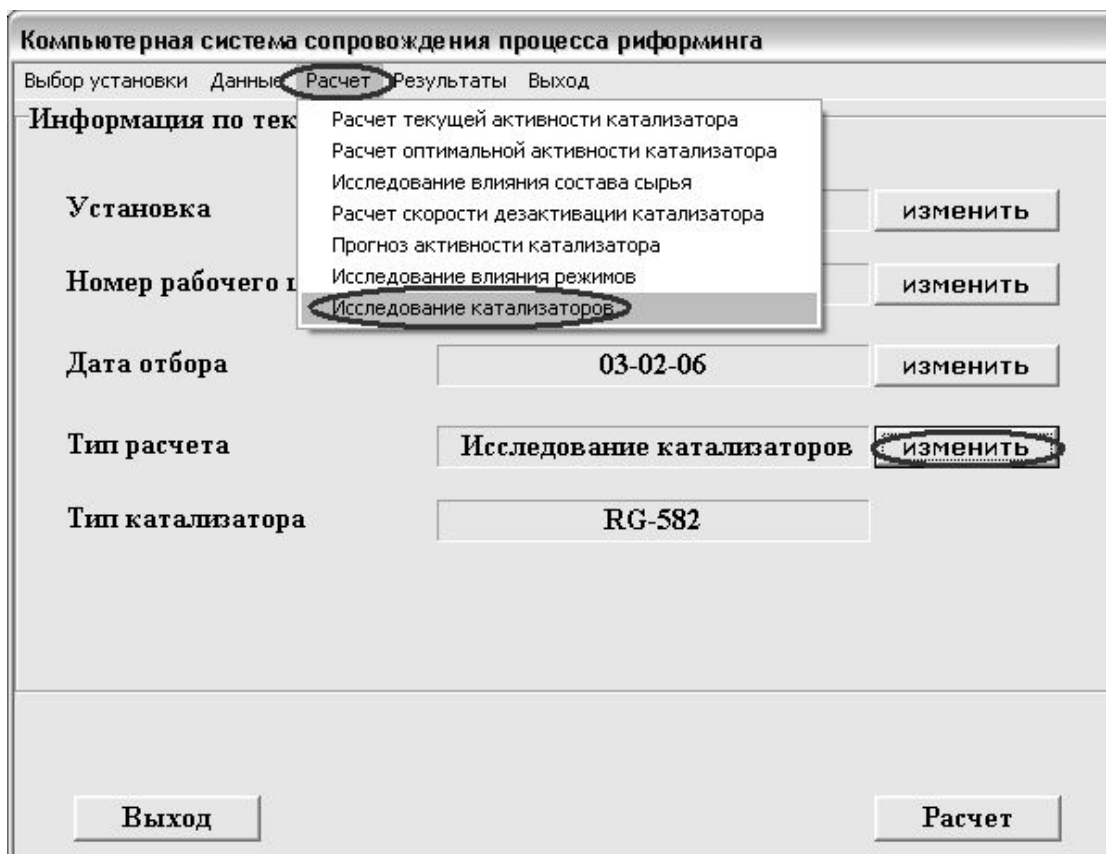


Рис. 32. Выбор расчета «исследование катализаторов»

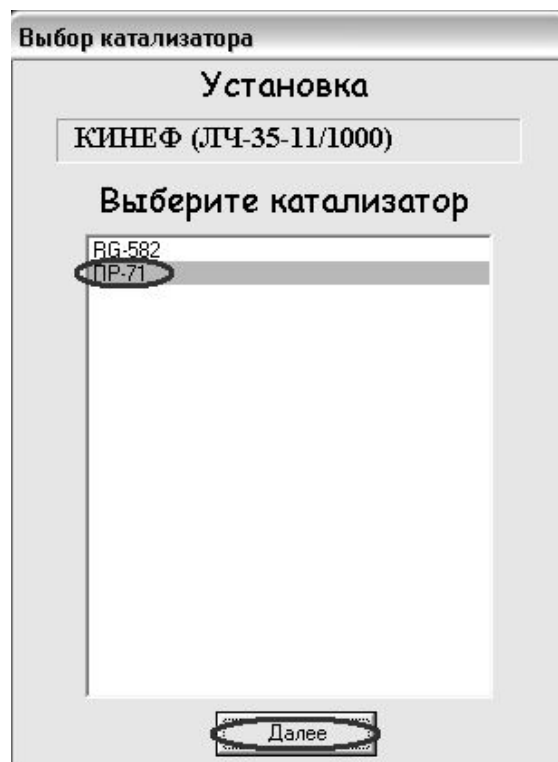


Рис. 33. Выбор катализатора

При расчет пользователь имеет возможность изменить технологические параметры, представленные на рис. 34. Продолжив расчет, на экране появится окно «**Результаты расчета**», где будут отражены основные характеристики риформата (рис. 35). Кроме этого, в данном окне с помощью дополнительных кнопок можно узнать информацию о сырье, металлическую и кислотную активность, а также получить рекомендации по ведению процесса и сравнить полученные результаты с данными за другую дату (рис. 36–37).

Технологические параметры процесса риформинга

Дата отбора: 02.02.2006

Дата регенерации катализатора: 20.11.2005

Объем переработанного сырья, т.: 212911

Расход ВСГ, м.куб/час: 192000,0

Влажность ВСГ, ppm: 21,0

Серы в гидрогенизате, ppm: 0,20

Расход сырья, м.куб/час: 160,0

Р-2

Давление, атм: 14,50

Температура, °С: 488,0

Перепад темп., °С: 65,0

Р-3

Давление, атм: 14,23

Температура, °С: 489,0

Перепад темп., °С: 47,0

Р-4

Давление, атм: 13,90

Температура, °С: 490,0

Перепад темп., °С: 20,0

Печь

Гидрогенизат

Катализат

Состав ВСГ	H ₂	C1	C2	C3	н-C4	изо-C4	н-C5	изо-C5	C6	
	87,30	4,39	3,60	2,82	0,69	0,79	0,17	0,31	0,23	(100,3%)

Рис. 34. Загрузка технологических параметров

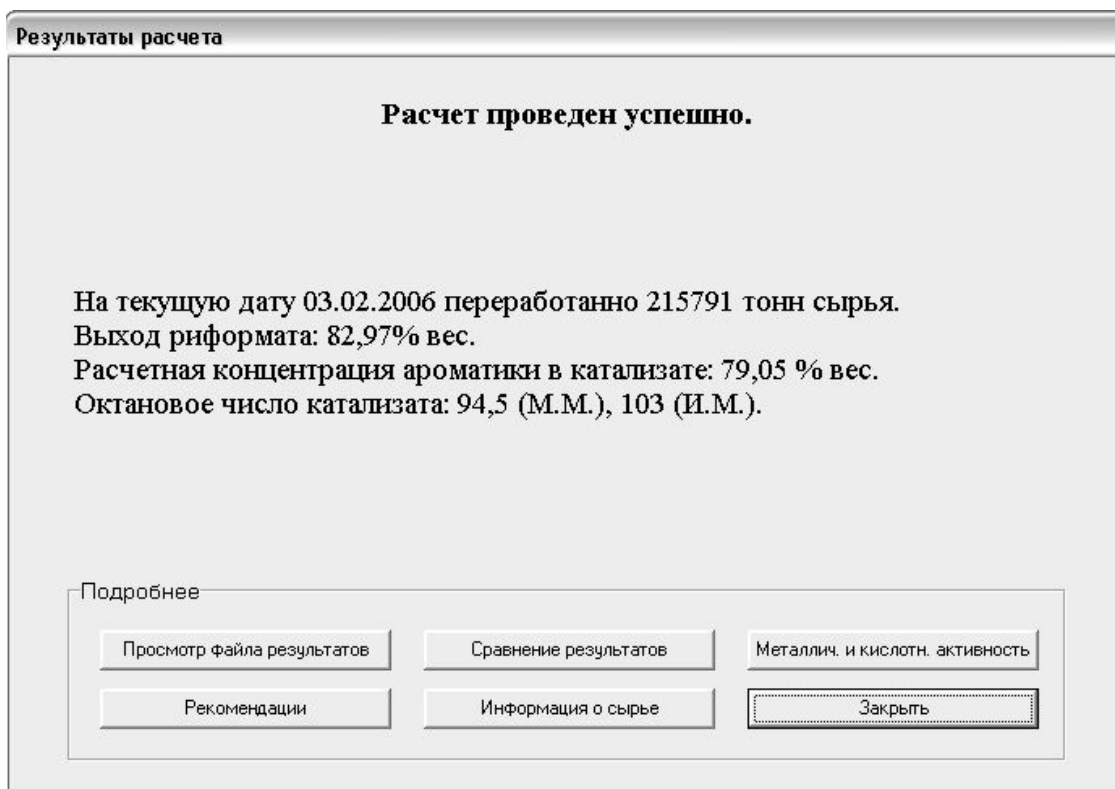


Рис. 35. Результаты расчета

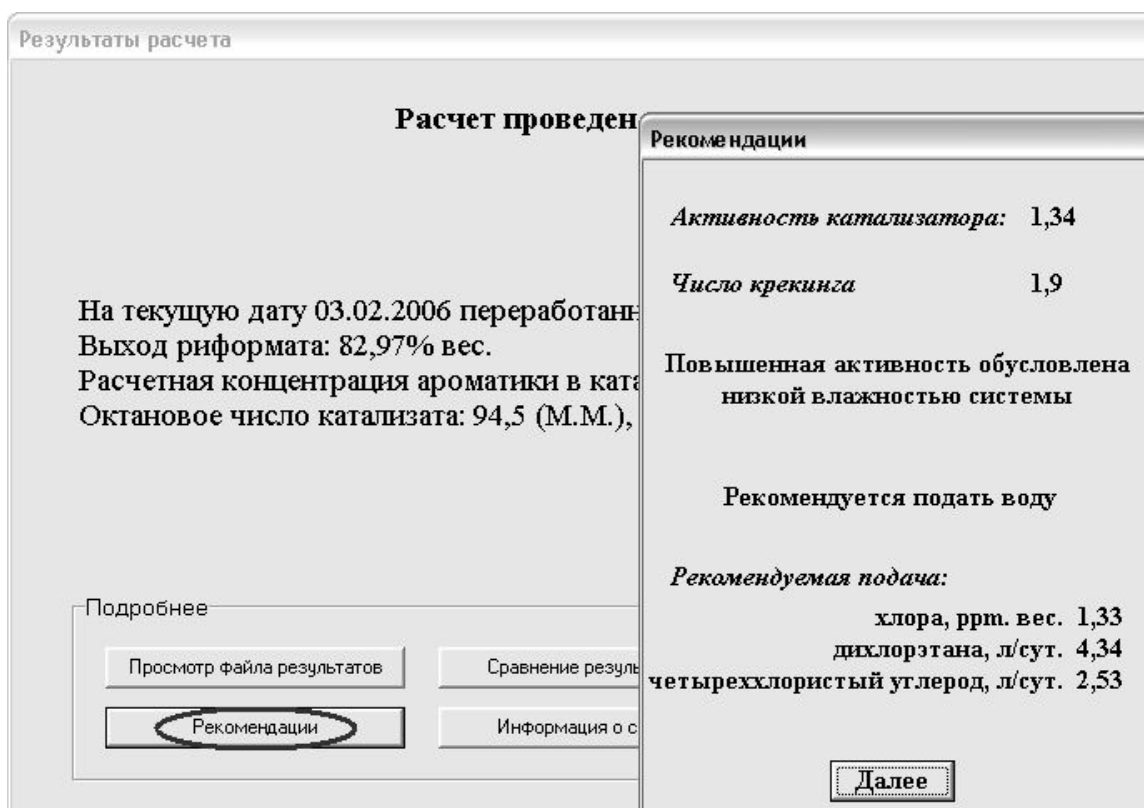


Рис. 36. Рекомендации о проведении процесса

Информация			Металлическая и кислотная активность		
Дата отбора	etvd.sk	03-10-02	<i>Металлическая активность</i>		
Фракционный состав сырья				<i>Расчет</i>	<i>Сравнение</i>
НК	99.000	87.000	Перепад температур	64,0	60,0
10 %	108.000	100.000	Концентрация водорода	87,40	82,70
50 %	124.000	120.000	Дегидроциклизация	36,67	24,32
90 %	154.000	156.000	Выход водорода, % масс.	3,08	2,52
КК	166.000	173.000	<i>Кислотная активность</i>		
Плотность сырья, г/см ³	0.747	0.746		<i>Расчет</i>	<i>Сравнение</i>
			Число крекинга	1,9	1,6
			Степень изомеризации	42,00	54,00
			Сравнить с 03-10-02		
Далее			Далее		

Рис. 37. Дополнительная информация о сырье и катализаторе

По полученным значениям для различных катализаторов можно составить следующую табл. 15.

Таблица 15

Катализатор	RG-582	ПР-71
Дата отбора	03.02.2006	03.02.2006
Ароматика, % вес.	77,97	79,05
Степень ароматизации	35,62	36,67
Степень изомеризации	43	42
н-Пар/и-Пар сырьё	0,97	0,97
Расход сырья м ³ /ч	160	160
Кратн. цирк. м ³ /м ³	1200	1200
Температура входа	488	488
Кокс, % вес.	2,15	3,1
Пар/(Нафт+Аром)	1,22	1,22
МЦП в катал., % вес	0,43	0,42
Перепад температур	64	64
Октановое число О. Ч. И.	100,7	103
Активность	0,96	0,92
Число крекинга	1,9	1,9
Водород, %	87,4	87,4
Выход водорода, %	3,03	3,08
Выход риформата	83,1	85,97

На основании данных, приведенных в табл. 15 можно сказать, что катализатор ПР-71 показывает более лучшие результаты по сравнению с RG-582 по октановому числу и выходу риформата, но не по активности и количеству кокса на катализаторе. Это говорит о том, что его межрегенерационный период будет короче.

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

4. ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ТЕСТИРОВАНИЮ И ВЫБОРУ ТИПА Pt-КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗРАБОТАННОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ СИСТЕМЫ

В настоящее время, как в России, так и за рубежом продолжается совершенствование процессов производства высокооктановых бензинов за счет производства новых марок катализаторов как путем подбора активных металлов, так и модификацией носителя – γ оксида алюминия. Отличие между поколениями катализаторов в значительной степени сократилось и в последние годы четко обозначилось снижение темпа роста их эффективности. Это дает основание предположить, что традиционные методы развития этих процессов исчерпывают свои возможности. В настоящее время каждая из катализаторных фирм предлагает 2–3 вида, а иногда и более, практически однотипных катализаторов, незначительно различающихся по интегральным физико-химическим характеристикам (содержанию активных металлов, объему пор, площади поверхности и др). В то же время методам тестирования и системного анализа каталитических свойств Pt-контактов уделялось значительно меньше внимания. Как отмечено выше, опытно-промышленные исследования не позволяют решить эту задачу 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 конструкции реактора. Кроме того, эти экспериментальные методы, как известно, требуют больших материальных и трудовых затрат.

Очевидно, что дальнейшее совершенствование процессов производства бензинов будет определяться, в значительной степени, промышленным внедрением компьютерных моделирующих систем на физико-химической основе, обеспечивающих системный анализ и выбор катализатора, оптимальный режим процесса, оценку текущей и оптимальной активности Pt-контакта и прогноз длительности его межрегенерационного пробега. Особо следует отметить, что прогнозирующей способностью такие модели обладают только в том случае, когда они разрабатываются и совершенствуются на базе физико-химических закономерностей и фактических данных об эксплуатации промышленной установки. Ключевые вопросы, которые возникают при этом, во-первых, описание кинетики многокомпонентных реакций и, во-вторых, создание нестационарной кинетической модели процессов переработки углеводородного сырья на Pt-катализаторах с учетом дезактивации и старения активной поверхности.

4.1. Выбор оптимального платиносодержащего катализатора риформинга

Выполненные исследования показали, что высокие значения оптимальной активности, приближающейся к теоретически возможной активности, свидетельствуют о значительном потенциале катализаторов нового поколения, а также об их стабильности при работе в жестких условиях (рис. 38).

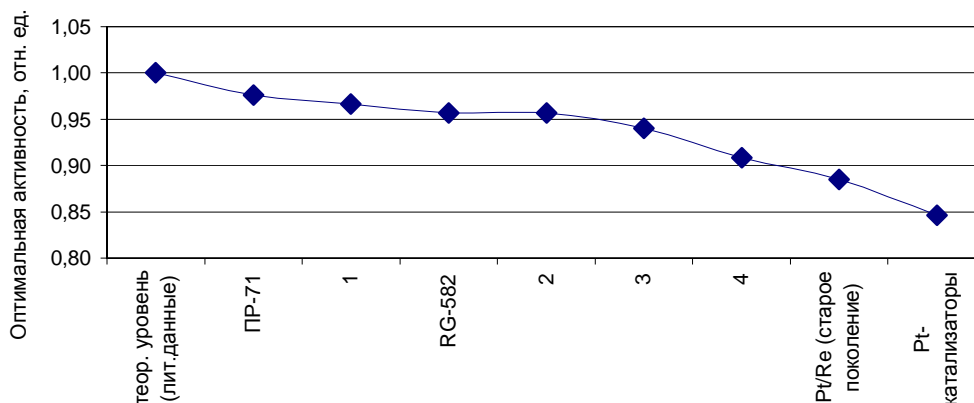


Рис.38. Изменение оптимальной активности с совершенствованием катализаторных контактов. 1, 2, 3, 4 – Pt-Re катализаторы нового поколения

Селективность реакции ароматизации парафинов современных контактов – также один из важнейших показателей эффективности процесса риформинга. Расчеты на модели показали, что катализаторы нового поколения при работе в жестких условиях обеспечивают высокую степень превращения углеводородов в ароматические соединения (рис. 39).

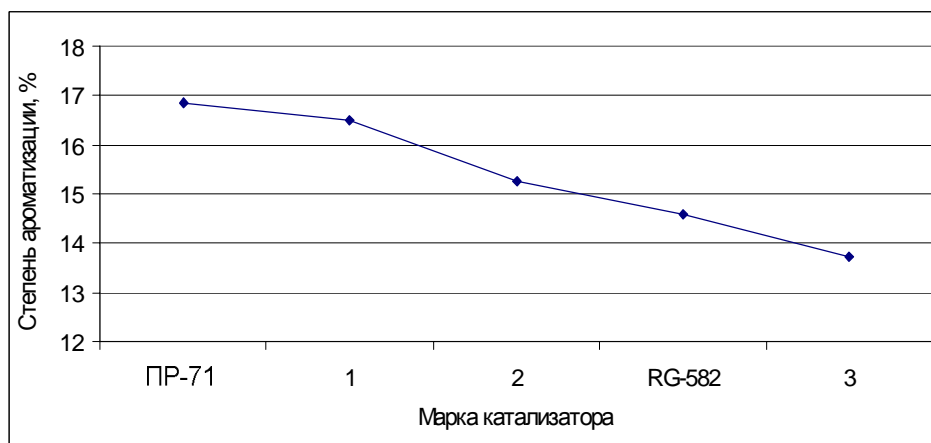


Рис.39. Степень ароматизации парафинов для различных катализаторных контактов, 1, 2, 3 – Pt-Re катализаторы нового поколения

Методика компьютерного прогнозирования учитывает эффекты модифицирования и изменения каталитической активности реакционных металлических центров, оптимальной эксплуатации промышленных катализаторов и позволяет оптимизировать процесс каталитического риформинга в различных реакционных условиях при эксплуатации высокоактивных и высокостабильных биметаллических платино-рениевых катализаторов риформинга различных марок. Возможно также моделирование с переносом каталитической системы на другие условия риформинга, на любой из НПЗ, а также на другой тип сырья. Поскольку на большинстве нефтеперерабатывающих заводов России и СНГ каталитические контакты перегружали в начале 90-х, то сейчас для них остро стоит вопрос выбора каталитического контакта.

С использованием полученных значений констант скоростей химических реакций и нестационарной кинетической модели рассчитаны основные показатели процесса каталитического риформинга при использовании различных Pt-контактов. Выход продукта на катализаторе RG-682 выше, чем на RG-582 и RG-482 на 1,6 и 3,7 % масс., соответственно (табл. 16). При этом катализатор ПР-71 превосходит RG-682 как по выходу, так и по октановому числу риформата как следствие более высокой селективности и пониженной скорости гидрокрекинга. Наблюдается также увеличение концентрации H_2 в водородсодержащем газе (ВСГ) и снижение концентрации кокса на катализаторе.

Таблица 16

Основные технологические параметры эксплуатации катализаторов серий RG и ПР

Катализатор	RG-482	RG-582	RG-682	ПР-71
Температура испытания, °С	480	480	480	480
Число крекинга	4,4	3,8	3,4	3,1
Водород, % об.	83,1	84,9	86,2	87,0
Степень изомеризации, %	41	40	41	44
Степень ароматизации, %	27,6	27,63	27,5	29,3
Арены, % масс.	61,0	61,73	61,6	64,6
Октановое число (ИМ)	94,6	94,8	94,7	96,4
Выход риформата, % масс.	84,0	86,1	87,7	88,9
Критерий эффективности переработки сырья (χ)	79,5	81,6	83,1	85,7

Кратность циркуляции = $1200 \text{ м}^3/\text{м}^3$; н-Пар/и-Пар сырьё = 0,98; парафины/(нафтен+арены) = 1,55; объемная скорость подачи = $1,4 \text{ ч}^{-1}$.

ПР-71 обладает высокой активностью и селективностью. О стабильности катализатора можно судить по изменению констант скоро-

стей целевых реакций, т. е. ароматизации и изомеризации. Степень ароматизации при 480 °С сырья на катализаторе ПР-71 выше, чем на RG-682 на 1,7 %.

Для режима с октановым числом 100 (ИМ) при постоянстве всех прочих условий различия между RG-682 и RG-582 по активности незначительны – степень ароматизации парафинов практически одинакова (табл. 17). При этом эксплуатация катализатора ПР-71 позволяет снизить температуру процесса на 2 °С и тем самым снизить коксообразование и увеличить длительность межрегенерационного цикла.

Таблица 17

Основные технологические параметры наработки катализатора с октановым числом равным 100 пунктам (ИМ) при эксплуатации различных марок катализаторов

Марка катализатора	RG-482	RG-582	RG-682	ПР-71
Температура входа, °С	499	498	498	496
Число крекинга	6,8	6,1	5,2	3,5
Водород, % об.	75,7	78,0	81,1	85,7
Выход водорода, % масс.	2,6	2,7	2,8	3,0
Степень изомеризации, %	42	44	45	47
Степень ароматизации, %	35,6	36,2	36,1	38,5
Арены, % масс.	70,9	71,0	71,0	70,8
Выход риформата, % масс.	81,4	85,7	85,8	87,8
Критерий эффективности переработки сырья (χ)	81,4	85,8	85,8	86,2

Кратность циркуляции = 1200 м³/м³; н-Пар/и-Пар сырьё = 0,98; парафины/(нафтены+арены) = 1,55; объемная скорость подачи = 1,4 ч⁻¹.

Дополнительно проведенные исследования на нестационарной кинетической модели показали, что количество образуемого кокса на ПР-71 в процессе длительной эксплуатации ниже, чем для катализаторов RG (рис. 40). При переработке 1000000 т сырья количество кокса на новых поколениях катализаторов RG меньше в среднем на 1,4 % масс. Очевидно, что количественная оценка такого важного параметра стала возможна только с применением методов математического моделирования.

Из результатов проведенных исследований катализаторов серии ПР и RG следует, что ПР-71 обладает улучшенными характеристиками по активности, селективности и стабильности. Применение катализаторов типа ПР-71 позволяет, при равенстве всех прочих параметров, увели-

чить октановое число по исследовательскому методу на 1,7 п. и выход целевого продукта на 1,2 %.

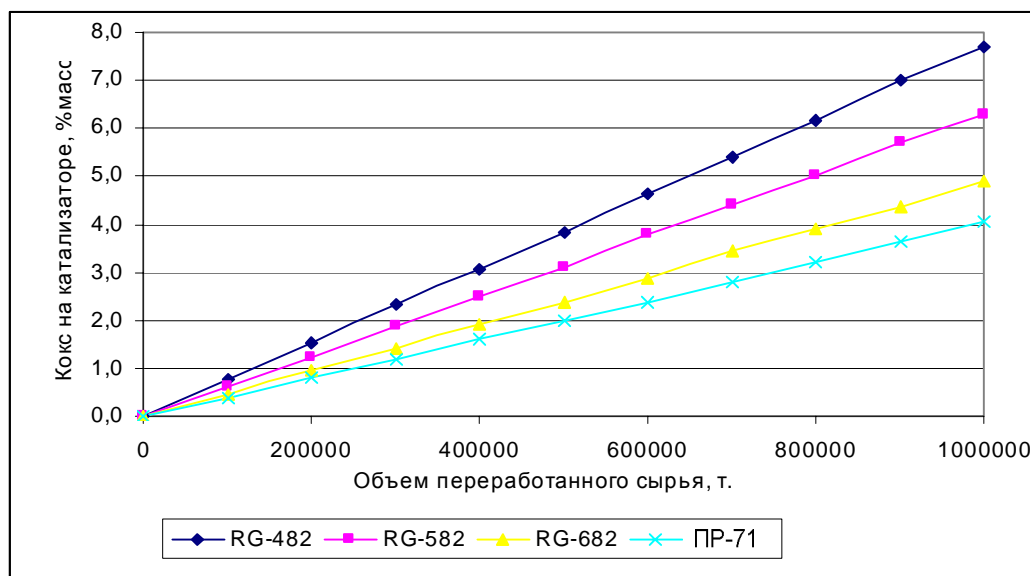


Рис.40. Интенсивность накопления кокса на катализаторах различных марок в процессе эксплуатации

Поскольку по интегрированным показателям и задекларированным производителями активностью и стабильностью большая группа катализаторов являются практически идентичными. Очевидно, что встает вопрос выбора оптимального каталитического контакта, в связи с чем в последнее время все больше предприятий используют для этого методы математического моделирования.

Такого рода исследования выполнены для установки ЛЧ-35-11/600. На первом этапе были рассчитаны кинетические параметры предполагаемой комплексной загрузки катализаторов РБ-33У+РБ-44У на основании пилотных испытаний с целью дальнейшего прогнозирования технологических параметров ведения процесса и качества получаемого продукта. Расхождение экспериментальных и рассчитанных по модели параметров по выходу катализата и концентрациям целевого продукта составляет 2–3,5 % масс., что сопоставимо с погрешностью приборов (табл. 18).

Таблица 18

Сопоставление фактических показателей и расчетных по результатам пилотных испытаний катализатора на сырье Саратовского НПЗ с использованием математической модели

Катализатор	РБ-33У+РБ-44У					
	470		480		490	
	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.
Температура испытания, °С						
Содержание ароматических углеводородов, % масс.	61,24	60,96	67,80	66,89	74,16	73,88
Выход стабильного катализата, % масс.	85,61	85,93	82,81	82,92	80,91	79,93
Число крекинга		1,9		2,0		2,0
Водород, % об.		86,5		83,7		81,9
Выход водорода, % масс.		2,21		2,34		2,46
Степень изомеризации, %		29		30		28
Степень ароматизации, %		21,04		27,3		34,8
Арены, % масс.		60,95		66,89		73,87
Октановое число (ИМ)		95,9		99,9		102,3
Критерий эффективности переработки сырья (χ)		82,41		82,84		81,77

Кратность циркуляции = 1300 нл/л; объемная скорость подачи сырья = 1,3 ч⁻¹; парафины/(нафтены+арены) = 1,32; н-Пар/и-Пар сырьё = 0,76.

После загрузки катализатора на установке произведено сопоставление текущих показателей эксплуатации контакта с прогнозными, которое подтвердило высокую прогнозирующую способность разработанной методики и математической модели, поскольку отклонение прогнозных показателей соизмеримо с погрешностью их определения (табл. 19).

Таблица 19

Результаты расчета на математической модели каталитического риформинга бензинов по показателям промышленной эксплуатации катализатора РБ-33У+РБ-44У на установке ЛЧ-35-11/600 Саратовского НПЗ

Дата отбора	16.09.2004		01.10.2004		18.10.2004		19.10.2004	
Содержание в катализате, % масс.								
арены	49,07	49,23	55,95	55,98	54,51	54,51	53,37	53,45
н-парафины	14,60	15,58	13,89	13,97	14,87	14,37	16,22	14,62
изо-парафины	32,73	31,97	27,57	27,74	27,90	28,60	27,74	29,25
Октановое число (ИМ)	89,3	87,1	95,4	95,9	93,3	95,4	94,5	95,1
Выход риформата, % масс.	87,6	88,16	87,0	86,03	87,5	86,77	86,00	87,31

парафины/(нафтены+арены) = 1,32; н-Пар/и-Пар сырьё = 0,76.

Процедура тестирования включает также моделирование работы катализатора на различном сырье с учетом текущего потенциала его активности с количественной оценкой оптимальной активности (активность, соответствующая условию термодинамического равновесия реакций коксообразования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения).

В табл. 20 приведены результаты моделирования работы промышленной установки на различных катализаторах. Из приведенных данных следует, что наибольший эффект по основным показателям, таким как октановое число, выход водорода на сырье, обеспечивают катализаторы ПР-71 и RG-682 применительно к условиям и сырью Саратовского НПЗ.

Таблица 20

Оценка эффективности использования катализаторов риформинга бензинов при одинаковых технологических режимах на установке ЛЧ-35-11/600 Саратовского НПЗ

Дата отбора	16.09.2004	01.10.2004	18.10.2004	19.10.2004
Температура входа	478	494	496	499
при загрузке РБ-33У+РБ-44У				
Водород, % об.	80,1	75,2	73,3	73,4
Степень ароматизации, %	10,2	16,67	15,25	14,23
Арены, % масс.	49,23	55,98	54,51	53,45
Октановое число (ИМ)	87,1	95,9	95,4	95,1
Выход риформата, % масс.	89,16	86,03	86,77	87,31
Критерий эффективности переработки сырья (χ)	77,66	82,50	82,78	83,03
при загрузке ПР-71				
Водород, % об.	89,5	87,9	88	89,5
Степень ароматизации, %	13,17	18,33	16,86	15,74
Арены, % масс.	51,36	57,04	55,4	54,12
Октановое число (ИМ)	88,1	96,2	95,6	95,2
Выход риформата, % масс.	91,41	89,6	90,16	90,6
Критерий эффективности переработки сырья (χ)	80,53	86,20	86,19	86,25
при загрузке RG-682				
Водород, % об.	89,1	87,9	88	88,1
Степень ароматизации, %	11,74	18,15	16,49	15,5
Арены, % масс.	50,19	56,94	55,2	54,15
Октановое число (ИМ)	87,7	96,4	95,7	95,4
Выход риформата, % масс.	91,37	87,99	88,94	89,48
Критерий эффективности (χ)	80,13	84,82	85,12	85,36
при загрузке RG-582				
Водород, % об.	88,8	86,3	87,4	87,6
Степень ароматизации, %	10,41	16,63	14,58	13,47
Арены, % масс.	49,35	55,62	53,55	52,41

Продолжение табл. 20

Октановое число (ИМ)	87,8	96,3	95,6	95,2
Выход риформата, % масс.	91,32	88,04	89,17	89,77
Критерий эффективности переработки сырья (χ)	80,18	84,78	85,25	85,46
при загрузке RG-482				
Водород, % об.	86,1	83,7	84,9	84,5
Степень ароматизации, %	10,23	15,4	13,71	12,96
Арены, % масс.	48,09	53,51	51,75	50,95
Октановое число (ИМ)	86,3	95,1	94,4	94,1
Выход риформата, % масс.	87,76	86,01	86,67	86,97
Критерий эффективности переработки сырья (χ)	75,74	81,80	81,82	81,84

Объемная скорость подачи сырья = $1,3\text{ч}^{-1}$; кратность циркуляции = $1300\text{ м}^3/\text{м}^3$ сырья: парафины/(нафтены+арены) = 1,32; н-Пар/и-Пар сырьё = 0,76.

Выполненные на модели исследования эффективности загрузки катализатора ПР-71 на установке ЛЧ-35-11/1000 ПО «КИНЕФ», показали, что при выработке бензина с октановым числом 98 пунктов (ИМ) выход стабильного катализата увеличится на 1,5–2,0 % масс. в зависимости от состава сырья.

Очевидно, что использование на данной технологической установке риформинга катализатора ПР-71 вместо комплексной загрузки РБ-33У+РБ-44У позволило повысить экономичность и эффективность процесса. Таким образом, математическая модель процесса риформинга и база катализаторов позволяют прогнозировать качество и технологический режим ведения процесса на различных марках катализатора при различных условиях и давать рекомендации по применению того или иного контакта как отдельных катализаторов, так и комплексных загрузок.

4.2. Оптимизация технологической схемы процесса каталитического риформинга с учетом углеводородного состава сырья и специфики технологии НПЗ

Для повышения эффективности использования катализатора на установках риформинга стали применять комплексные загрузки Pt-контактов. По результатам предварительных исследований это должно было увеличить селективность процесса в трех-четырёх реакторных блоках. Расчеты на модели, выполненные автором диссертационной работы, показали, что кинетические параметры комплексных загрузок контактов сильно зависят от соотношения катализаторов разных типов. Очевидно, что для каждого варианта загрузки необходимо проводить

дополнительные исследования и прогнозирование каталитических свойств (табл. 21).

Именно различное соотношение сбалансированного (РБ-33У) и несбалансированного (РБ-44У) катализаторов на установках г. Ангарска и г. Саратова привело к тому, что кинетические параметры загрузки катализаторов значительно различаются между собой (табл. 22).

Таблица 21

Раскладка катализаторов РБ-33У и РБ-44У по реакторам при комплексной загрузке

Установка	Р-1	Р-2	Р-3	РБ-33У	РБ-44У	Масса катализатора, т
Л-35-11/1000 АНХК	1,0	2,5	7,0	10 %	90 %	67,6
ЛЧ-35-6/600 г. Саратов	1,0	1,4	2,8	20 %	80 %	54,5

Таблица 22

Константы скорости превращения углеводородов на поверхности контакта РБ-33У+РБ-44У относительно загрузки на Саратовском НПЗ

Реакции	Ангарск	Саратов
Дегидроциклизация н-П	3,0	1,0
Дегидроциклизация и-П	5,3	1,0
Гидрокрекинг н-П	1,2	1,0
Изомеризация парафинов	1,7	1,0
Гидрокрекинг и-П	1,2	1,0

Полученные результаты позволяют определить эффективность определенного вида загрузки при переработке соответствующего вида сырья, и, соответственно, сделать вывод о необходимости и возможности варьирования разными типами загрузок.

При использовании на установках комплексных загрузок катализаторов необходимо учитывать раскладку катализатора по реакторам и соотношение сбалансированного и несбалансированного катализатора в комплексной загрузке. Рассмотренная комплексная загрузка РБ-33У+РБ-44У, имеющая место на установках ЛЧ-35-11/600 г. Саратов и Л-35-11/1000 г. Ангарск, вследствие разного соотношения сбалансированного и несбалансированного катализаторов (табл. 21) имеет существенные различия значений констант скоростей в реакциях дегидроциклизации и изомеризации парафинов (табл. 22). Это отражается на эффективности работы данных катализаторов и качестве получаемого продукта. Этот эффект наиболее значимый при использовании парафи-

нистого типа сырья, т. к. для получения необходимого количества ароматических углеводородов необходимо протекание реакций дегидроциклизации, а для загрузок с большим содержанием несбалансированного катализатора (установка АНХК) 90 % против 80 % эти реакции идут в среднем в 4 раза быстрее. Однако надо учитывать, что загрузка с 90 % содержанием несбалансированного катализатора имеет и отрицательные стороны, т. к. в этом случае увеличивается скорость реакций гидрокрекинга.

Другая важная возможность, открывающаяся перед нами при наличии знаний кинетических параметров катализаторов – возможность прогнозировать влияние состава сырья на результат процесса. В табл. 23 представлены расчеты, показывающие влияние катализата, получаемого на установке Л-35-11/1000 НПЗ г. Ангарска, при равенстве всех прочих условий, но при использовании разных типов сырья.

Как видно из табл. 23, качество сырья значительно влияет на результаты ведения процесса, и для получения стабильного катализата заданного качества на производстве будут вынуждены менять жесткость процесса, что неминуемо отразится на межрегенерационном пробеге применяемых катализаторов.

Таблица 23

Влияние состава сырья на выход продукта

Дата отбора	16.09.2004		01.10.2004		18.10.2004		19.10.2004	
Тип сырья	1	2	1	2	1	2	1	2
Число крекинга	1,7	1,7	2,1	2,1	2,1	2,1	2,3	2,3
Выход водорода, % масс.	1,65	2,08	1,89	2,36	1,85	2,31	1,82	2,27
Температура входа, °С	478	478	494	494	496	496	499	499
Расход сырья м ³ /ч	100	100	110	110	110	110	110	110
Кратность циркуляции ВСГ м ³ /м ³	1350	1350	1218	1218	1227	1227	1227	1227
Степень изомеризации, %	27	52	26	50	26	50	26	51
Степень ароматизации, %	10,2	5,08	16,67	11,9	15,25	10,72	14,23	9,62
Арены, % масс.	49,23	53,78	55,98	60,83	54,51	59,6	53,45	58,45
Октановое число (ИМ)	87,1	94,9	95,9	97,1	95,4	96,7	95,1	96,3
Выход риформата, % масс.	89,16	90,21	86,03	87,67	86,77	88,12	87,31	88,58
Критерий эффективности переработки сырья (χ)	77,66	85,61	82,50	85,13	82,78	85,21	83,03	85,30

Сырье перерабатываемое на НПЗ:

Тип 1 – парафины/(нафтены+арены)=1,32; н-Пар/и-Пар =0,76;

Тип 2 – парафины/(нафтены+арены) = 0,94; н-Пар/и-Пар = 0,99.

Прогнозный расчет показал влияние углеводородного состава сырья на процесс. Было показано, что использование парафинистого типа сырья (показатель парафины/(нафтены+арены) 1,3 против 0,9) приводит

к снижению выхода целевого продукта и критерия эффективности переработки сырья на установке на 1–1,5 % масс. и 2–8 единицы соответственно. Следовательно, для такого сырья следует применять катализаторы более активные в реакциях дегидроциклизации парафинов, либо проводить процесс в жестких условиях.

Не менее важной задачей повышения эффективности установок каталитического риформинга является переобвязка реакторного блока выбором оптимальной конструкции аппаратов. С этой целью по разработанной методике были проведены расчеты показателей работы реакторного блока установки после реконструкции и замены направления газосырьевого потока от центра к периферии. Ранжирование факторов реконструкции и замены катализатора показало (рис. 41), что переобвязка течения сырьевого потока от периферии к центру на противоположное направление приведет к увеличению критерия эффективности переработки сырья интегрированного показателя эффективности установки на 1,0–1,1 единицы. Замена катализатора на современный полиметаллический контакт приведет к росту критерия эффективности переработки сырья на 1,5–1,8 единицы.

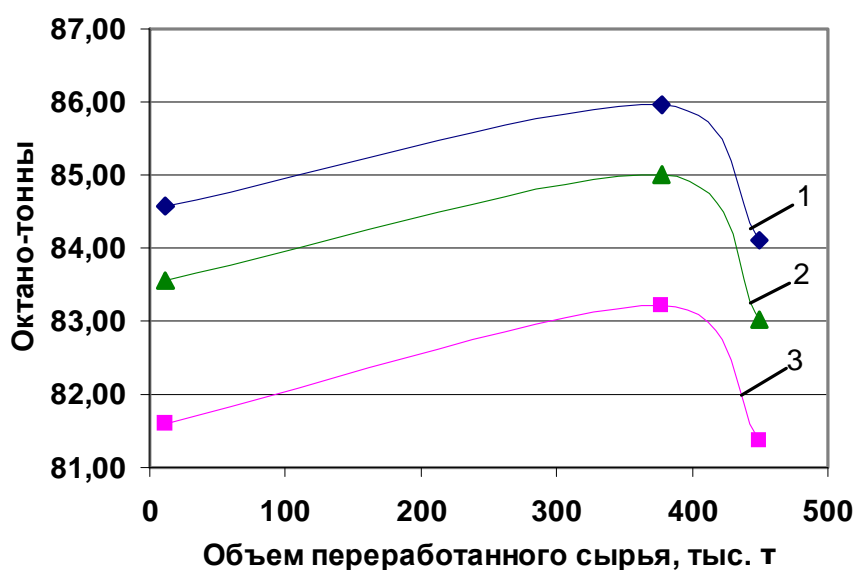


Рис. 41. Замена катализатора и переобвязка реакторов риформинга:
 1 – после замены катализатора и переобвязки реакторов; 2 – после замены катализатора и без переобвязки реакторов; 3 – до замены катализатора и переобвязки реакторов. 15.06.2005 – переработано 11,5 тыс. т сырья; кратность циркуляции = $1400\text{ м}^3/\text{м}^3$; температура процесса – $482\text{ }^\circ\text{C}$; объемная скорость подачи сырья – $1,3\text{ ч}^{-1}$; 12.12.2005 – переработано 378 тыс. т сырья; кратность циркуляции = $1500\text{ м}^3/\text{м}^3$; температура процесса – $492\text{ }^\circ\text{C}$; объемная скорость подачи сырья – $1,7\text{ ч}^{-1}$; 22.01.2006 – переработано – 450 тыс. т сырья; кратность циркуляции = $1600\text{ м}^3/\text{м}^3$; температура процесса – $494\text{ }^\circ\text{C}$; объемная скорость подачи сырья – $1,8\text{ ч}^{-1}$

Соответственно, переобвязка и замена катализатора позволяет существенно увеличить продуктивность действующей установки при достаточно низких капитальных вложениях.

Таким образом, разработанный способ тестирования каталитических контактов совместно с созданной базой данных по катализаторам процесса риформинга, позволяет производить сравнение технических и экономических показателей эксплуатации катализаторов при абсолютно идентичных исходных данных и увеличивать достоверность прогноза замены катализатора. При этом становится возможным выбирать оптимальный каталитический контакт с учетом специфики состава перерабатываемого сырья и технологических особенностей ведения процесса.

4.3. Оценка влияния технологических условий ведения процесса на эффективность эксплуатации контакта

Главным фактором оптимизации технологических условий является оптимизация профиля температур по реакторам, в основе которой лежит общая закономерность химической кинетики, заключающаяся в увеличении степени превращения реагентов с увеличением времени контакта, то есть с уменьшением объемной скорости подачи сырья.

В промышленной схеме риформинга этого можно достичь нарастанием объема катализатора по направлению движения сырьевого потока, то есть достижением оптимальной раскладки Pt-контакта по реакторам. Очевидно, что при конструктивных ограничениях загрузки катализатора по реакторам, аналогичный результат можно получить изменением профиля температур на повышающийся по ходу движения реагентов от реактора к реактору.

С использованием математической модели рассчитаны основные показатели эксплуатации катализаторов риформинга при различном профиле входных температур по реакторам риформинга (табл. 24).

В качестве меры сравнения взята среднеинтегральная температура по объему катализатора, которая рассчитывается по следующей формуле:

$$T_{\text{ср.инт}} = \frac{\sum T_i \cdot q_i}{\sum q_i},$$

где i – номер реактора риформинга; T_i – температура на входе в i -ом реакторе; q_i – доля катализатора в i -ом реакторе от общего загруженного объема; $T_{\text{ср.инт}}$ – среднеинтегральная температура в реакторах.

Расчет оптимального профиля температуры по реакторам
установок риформинга

Установка	Профиль температуры, на начало рабочего цикла, °С			Степень дегидро- циклизации, %	Окта- новое число (ИМ)	Кокс в 3 ре- акторе на ко- нец цикла, % масс	Распреде- ление катали- затора по реакторам
	P-1	P-2	P-3				
Л-35-11/300 Саратовский НПЗ	489	489	480	23,13	96	7,73	1:1:1,9
	477	489	489	23,62	96,2	8,66	
ЛЧ-35-11/600 Рязанский НПЗ	481	481	481	32,37	98	7,96	1:1,4:2,8
	486	486	475	32,23	98	7,25	
ЛЧ-35-11/1000 ЛИНОС	480	480	480	17,25	96	6,28	1:2,4:4,8
	487	487	475	17,29	96	5,79	

Проведенные расчеты показали, что при постоянной среднеинтегральной температуре для установок с постепенно повышающимся объемом катализатора по реакторам (ЛЧ-35-11/600 и ЛЧ-35-11/1000) предпочтительнее поддерживать понижающий профиль температуры (рис. 42) с минимальным значением в последнем реакторе по ходу газосырьевого потока (табл. 24). Понижающийся профиль поддержания температуры по реакторам позволяет снизить содержание кокса в последнем реакторе на 0,5–0,7 % масс на конец рабочего цикла (для ЛЧ-35-11/600 при переработке 650 тыс. т сырья, для ЛЧ-35-11/1000 – 1,2 млн т). Для установки риформинга Л-35-11/300 с повышенной долей катализатора в первой ступени оптимален повышающийся профиль, поскольку он позволяет повысить степень дегидроциклизации на 0,5 %, что обеспечивает повышение октанового числа стабильного риформата на 0,2 пункта (ИМ) при сохранении длительности межрегенерационного цикла.

В табл. 25, 26 приведены результаты прогноза основных технологических параметров эксплуатации катализатора ПР-71 на установке Л-35-11/300 при различных профилях температуры по реакторам и производстве катализата с октановым числом 96 (ИМ).

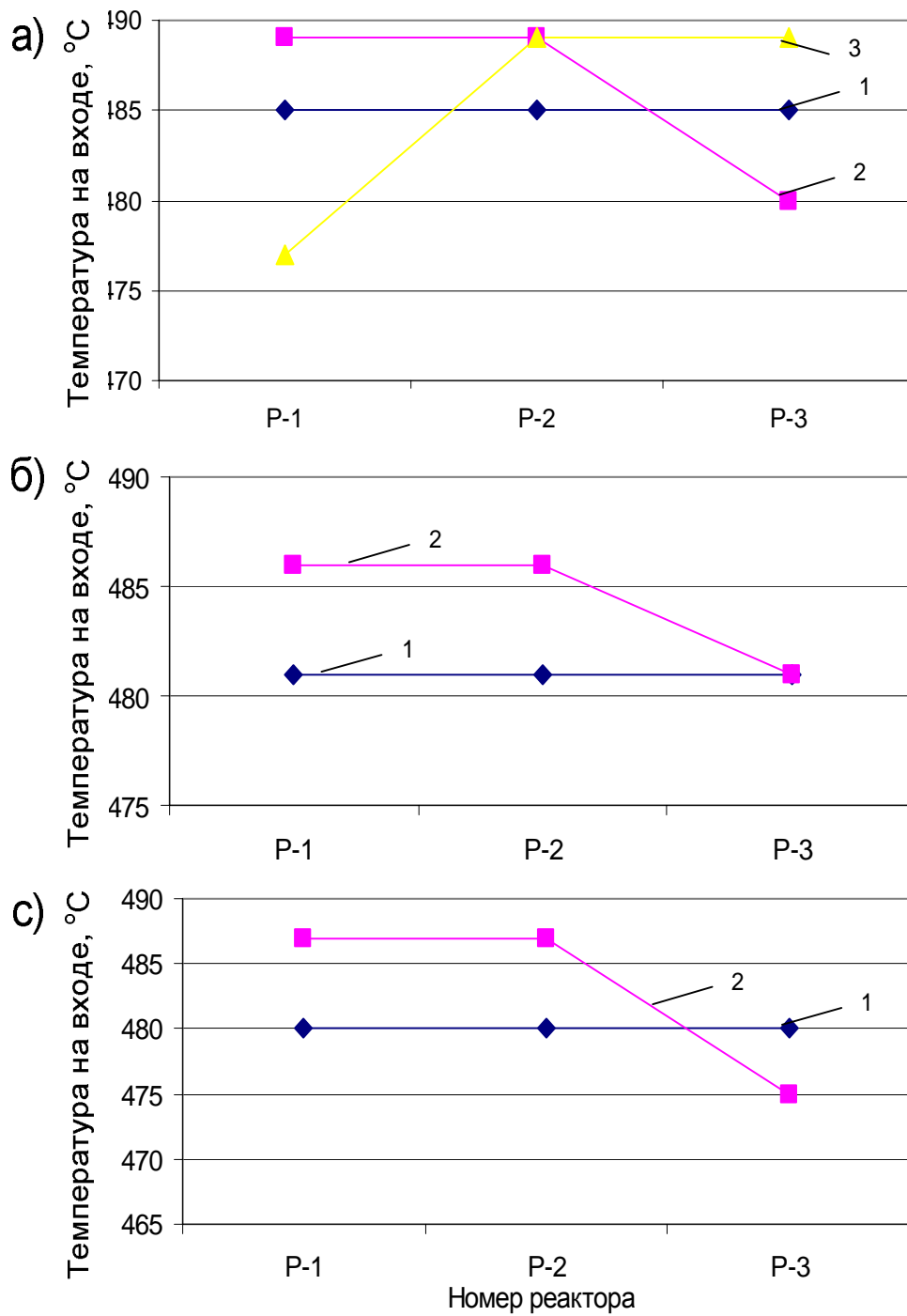


Рис.42. Профиль температуры по реакторам установок риформинга:
 а) Л-35-11/300; б) ЛЧ-35-11/600; в) ЛЧ-35-11/1000

Таблица 25

Прогноз технологических показателей во время рабочего цикла
установки риформинга Л-35-11/300 при понижающемся
профиле температуры

Объем переработанного сырья, тыс. т	0	150	250	350	450	550	645
Выход водорода, % масс.	2,44	2,46	2,46	2,46	2,47	2,47	2,46
Температура входа, °С							
в 1 реактор	489	500	506	512	518	520	520
в 2 реактор	489	500	506	512	518	520	520
в 3 реактор	480	481	497	503	509	516	520
Расход сырья м ³ /ч	50	50	50	50	50	50	44
Степень изомеризации, %	28	28	28	28	28	28	28
Степень ароматизации, %	22,68	23,23	23,26	23,23	23,33	23,23	23,13
Арены, % масс.	61,93	62,5	62,53	62,49	62,6	62,52	62,50
в то числе бензола	3,53	3,56	3,56	3,56	3,57	3,56	3,56
Кокс, % масс.	0,01	1,92	3,23	4,49	5,88	7,17	7,73
Октановое число (ИМ)	96	96	96	96	96	96	96
Выход риформата, % масс.	86,98	86,74	86,72	86,74	86,69	86,67	86,49

Парафины/(нафтены+арены) = 1,35; н-Пар/и-Пар сырьё = 0,76; кратность циркуляции = 1100 м³/м³.

Таблица 26

Прогноз технологических показателей во время рабочего цикла
установки риформинга Л-35-11/300 при повышающемся
профиле температуры

Объем переработанного сырья, тыс. т	0	150	250	350	450	550	650
Выход водорода, % масс.	2,5	2,51	2,5	2,5	2,5	2,5	2,47
Температура входа, °С							
в 1 реактор	477	486	492	498	504	518	520
в 2 реактор	489	498	504	510	516	520	520
в 3 реактор	489	498	504	510	516	520	520
Расход сырья, м ³ /ч	50	50	50	50	50	50	43
Степень изомеризации, %	28	28	28	28	28	28	28
Степень ароматизации, %	23,77	23,89	23,82	23,78	23,82	23,79	23,62
Арены, % масс.	63	63,2	63,1	63	63,1	63	63
в то числе бензола	3,60	3,60	3,60	3,60	3,60	3,60	3,60
Кокс, % масс.	0	2,26	3,74	5,22	6,75	7,98	8,66
Октановое число (ИМ)	96,2	96,2	96,2	96,2	96,2	96,2	96,2
Выход риформата, % масс.	86,36	86,31	86,34	86,36	86,34	86,4	86,24

Парафины/(нафтены+арены) = 1,35; н-Пар/и-Пар сырьё = 0,76; кратность циркуляции = 1100 м³/м³.

В табл. 27, 28 приведен прогноз основных технологических параметров эксплуатации катализатора ПР-71 на установке ЛЧ-35-11/600 при различных профилях температуры по реакторам и производстве катализата с октановым числом 98 (ИМ).

Таблица 27

Прогноз технологических показателей рабочего цикла установки
ЛЧ-35-11/600 при равномерном профиле температуры

Объем переработанного сырья, тыс. т	0	200	400	600	800	1000	1200
Выход водорода, % масс.	2,27	2,28	2,27	2,27	2,27	2,27	2,28
Температура входа, °С							
в 1 реактор	481	486	489	494	496	501	506
в 2 реактор	481	486	489	494	496	501	506
в 3 реактор	481	486	489	494	496	501	506
Расход сырья, м ³ /ч	90	90	90	90	90	90	90
Степень изомеризации, %	15	15	15	15	15	15	15
Степень ароматизации, %	32,34	32,49	32,25	32,31	32,28	32,3	32,37
Арены, % масс.	66,6	66,8	66,5	66,6	66,6	66,6	66,6
Кокс, % масс.	0	1,31	2,53	3,84	5,24	6,58	7,96
Октановое число (ИМ)	98	98,1	97,9	98	98	98	98
Выход риформата, % масс.	85,97	85,9	86	85,98	85,97	85,96	85,93

Таблица 28

Прогноз технологических показателей рабочего цикла установки
ЛЧ-35-11/600 при понижающемся профиле температуры

Объем переработанного сырья, тыс. т	0	200	400	600	800	1000	1200
Выход водорода, % масс.	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26
Температура входа, °С							
в 1 реактор	486	490	494	499	501	506	510
в 2 реактор	486	490	494	499	501	506	510
в 3 реактор	475	479	483	488	490	495	499
Расход сырья, м ³ /ч	90	90	90	90	90	90	90
Степень изомеризации, %	15	15	15	15	16	15	16
Степень ароматизации, %	32,44	32,47	32,34	32,31	32,32	32,36	32,23
Арены, % масс.	66,7	66,8	66,6	66,6	66,6	66,7	66,5
Кокс, % масс.	0	1,21	2,38	3,55	4,92	6,18	7,25
Октановое число (ИМ)	98,1	98,1	98	98	98	98	98
Выход риформата, % масс.	85,98	85,97	86,02	86,04	86	85,99	86,04

Парафины/(нафтены+арены) = 1,57; н-Пар/и-Пар сырьё = 0,92; кратность циркуляции = 1600 м³/м³.

Таким образом, выполненные исследования показали эффективность работы катализатора ПР-71 при производстве бензина с О. Ч. И. = 93, 96, 98. Из результатов расчетов следует также слабая зависимость селективности от профиля входных температур. Исключение составляет установка Л-35-11/300 с повышенной долей катализатора в первой ступени процесса риформинга, где рекомендуется держать возрастающий профиль. Для установка Л-35-11/300 выполнены вариантыные расчеты для определения оптимального профиля температуры, при равенстве среднеинтегральной температуры по реакторам (табл. 29).

Повышающийся профиль температуры для установки с большой долей катализатора в первой ступени экономически выгоднее, так как позволяет за счет вовлечения большего количества парафинов в реакцию дегидроциклизации увеличить её степень на 1 % (рис. 43). Очевидно, что при этом повышается глубина риформинга, увеличивается октановое число на 1 пункт (по исследовательскому методу).

Таблица 29

Варианты значений повышающего профиля температуры по реакторам

№ варианта и октановое число	Температура, °С		
	P-2	P-3	P-4
1 92,8	468	468	472,0
2 93,2	466	469	472,5
3 93,5	460	468	476,2
4 94,1	462	474	474,0



Рис.43. Изменение степени целевой реакции риформинга – дегидроциклизации парафинов при возрастающем профиле температур по реакторам

Таким образом, разработанный способ тестирования каталитических контактов совместно с созданной базой данных по катализаторам процесса риформинга позволяет решить для отечественных НПЗ ряд прикладных работ по выбору оптимального катализатора для установок риформинга, обосновать реконструкцию реакторов и оптимальную раскладку катализатора по реакторам, прогнозировать длительность межрегенерационного пробега Pt-контакта и многое другое.

5. ПРОЦЕСС ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Одним из продуктов первичной переработки нефти является легкая прямогонная бензиновая фракция, состоящая главным образом из углеводородов C_5 – C_6 в основном нормального или слаборазветвленного строения, что обуславливает невысокое октановое число. Для повышения октанового числа фракцию подвергают процессу изомеризации.

Изомеризация – процесс, значительно увеличивающий октановое число легких бензиновых фракций. В сочетании с другими процессами он также позволяет производить товарный бензин с пониженным содержанием бензола и серы. Неопределенность с будущим законодательством по использованию МТБЭ вызывает необходимость включения процесса изомеризации в производство товарного бензина.

Модернизация реакторного оборудования, использование высокоэффективных катализаторов и оптимизация режимных параметров установок являются важными составляющими для повышения эффективности процесса изомеризации.

5.1. Технологические схемы реакторных узлов процесса изомеризации пентан-гексановой фракции

В настоящее время в промышленности используются технологии процесса изомеризации углеводородов, разработанные различными фирмами. В данной работе будут рассмотрены наиболее распространенные из них.

5.1.1. Процесс изомеризации на цеолитном катализаторе с рециклом по *n*-пентану (CKS ISOM)

В 2005 г. перед ЗАО «Петрохим Инжиниринг» и ООО «ИКТ СЕРВИС» фирмой Sued-Chemie AG была поставлена задача разработать базовый проект установки изомеризации пентан-гексановой фракции с блоками подготовки сырья с целью получения высокооктанового компонента бензина с октановым числом по исследовательскому методу (ИОЧ) не менее 86 пунктов.

На рис. 44 представлена принципиальная технологическая схема установки изомеризации с рециклом по C_5 .

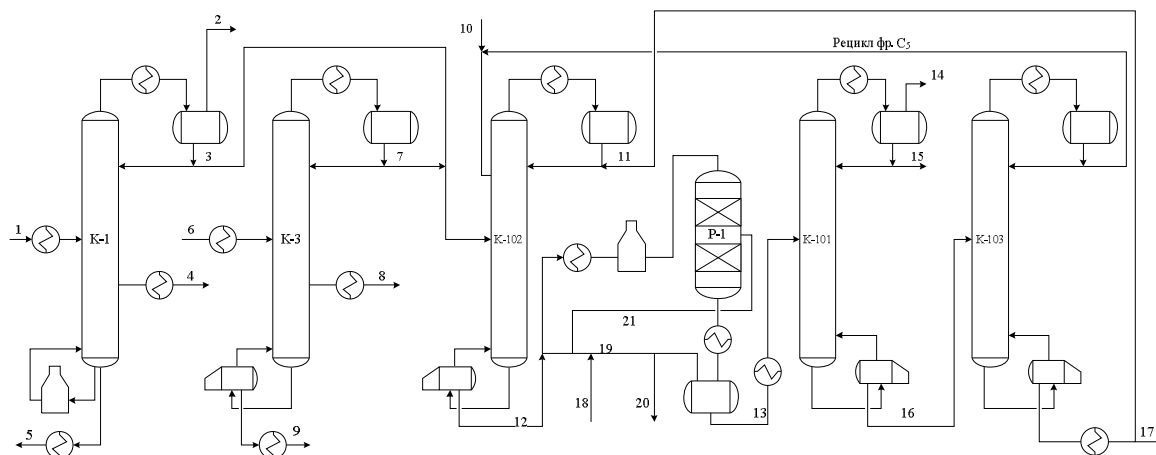


Рис. 44. Технологическая схема установки изомеризации с рециклом по C_5 :

1 – фр. 30–180 °С; 2 – углеводородный газ; 3 – фр. 30–70 °С; 4 – фр. 70–95 °С;
 5 – фр. 95–180 °С; 6 – стабильный риформат; 7 – легкий риформат; 8 – бензольная фракция; 9 – тяжелый риформат; 10 – пентановая фракция с ГФУ; 11 – изопентагновая фракция; 12 – сырье изомеризации; 13 – нестабильный изомеризат; 14 – жирный газ; 15 – бутановая фракция; 16 – стабильный изомеризат; 17 – изомеризат;
 18 – свежий ВСГ; 19 – циркулирующий ВСГ; 20 – отработанный ВСГ; 21 – квенч ВСГ

В колонне К-1 происходит разделение стабильного бензина 30–180 °С на три фракции:

- фр. 30–70 °С – компонент сырья установки изомеризации;
- бензолобразующая фракция (70–95 °С) – сырье установки пиролиза;
- фр. 95–180 °С – сырье установки риформинга, с обеспечением ее качества, оговоренного в техническом задании. В частности 50-процентная точка должна быть не менее 120 °С.

Производительность колонны К-1 по сырью составляет 1,5 млн т бензина в год.

Колонна К-3 предназначена для получения из риформата трех фракций:

- легкий риформат – компонент сырья установки изомеризации;
- бензольная фракция – сырье установки пиролиза;
- тяжелый риформат – компонент товарного бензина с содержанием бензола < 1 % мас.

В состав блока изомеризации входят реакторный блок и блок ректификации (колонны К-101, К-102, К-103).

Сырье установки изомеризации состоит из трех фракций бензина:

- фр. 30–70 °С, получаемая из стабильного бензина 30–180 °С в колонне К-1;

- легкий риформат, дистиллят колонны К-3 установки каталитического риформинга;

- фр. C_5-C_6 с установки ГФУ.

Колонна К-101 предназначена для стабилизации изомеризата, выходящего из реакторного блока, путем удаления из него растворенных углеводородных газов C_1-C_4 .

Колонна К-102 предназначена для получения из смесового сырья установки изомеризации двух фракций:

- высокооктановая фракция изо- C_5 – компонент изомеризата;

- фр. C_5-C_6 – сырье реакторного блока.

Колонна К-103 предназначена для выделения из стабильного изомеризата двух фракций:

- фр. C_5 – рецикл колонны К-102;

- фр. C_6 – компонент изомеризата.

Достижение требуемого октанового числа изомеризата определяется следующими факторами:

- использование технологии SKS ISOM с применением высокоэффективного катализатора «ХАЙЗОПАР» и оптимальных режимных параметров в реакторном блоке для смесового сырья;

- подготовка качественного сырья установки изомеризации;

- оптимальная схема разделения и оптимизация рецикла C_5 в блоке изомеризации.

Процесс изомеризации осуществляется при давлении 30–32 кг/см² на стационарном слое платинового катализатора в реакторе при температуре 240–280 °С.

Важное значение имеет состав сырья, поскольку он определяет рабочие условия процесса изомеризации. Так как бутаны не подвержены изомеризации на цеолитсодержащих катализаторах, идеальное сырье имеет низкое содержание бутанов, что позволяет уменьшить производительность установки. Парафины C_{7+} крекируются и гидрируются в пропан и бутаны, что вызывает нежелательное снижение выхода целевого продукта. Для эффективной работы установки, что подразумевает высокий выход изомеризата, и предотвращения преждевременного закоксовывания катализатора содержание C_{7+} в сырье не должно превышать 5 %. Соотношение $n-C_5$ /изо- C_5 должно быть как можно выше. Это способствует увеличению прироста октанового числа. Содержание бензола должно быть не более 2 % мас., для того чтобы не устанавливать дополнительный реактор гидрирования бензола.

Все эти задачи были решены в блоке подготовки сырья изомеризации, состоящем из колонн К-1, К-3, а также в колонне подготовки сырья реакторного блока К-102.

5.1.2. Двухреакторная схема процесса изомеризации на хлорированном катализаторе с рециркуляцией низкооктановых компонентов (процесс Penex)

Процесс Penex разработан фирмой «UOP» для изомеризации светлой нефти в 1958 г. До настоящего времени ведутся непрерывные исследования в области повышения производительности процесса и модернизации катализаторов.

Описания процесса

Процесс Penex использует хлоридные катализаторы изомеризации. На сегодняшний день используются катализаторы марок I-8, I-82.

Типичные процессы изомеризации позволяют достичь значений октанового числа порядка 83–86 (по исследовательскому методу). Для достижения более высоких значений предлагается ряд технологических решений.

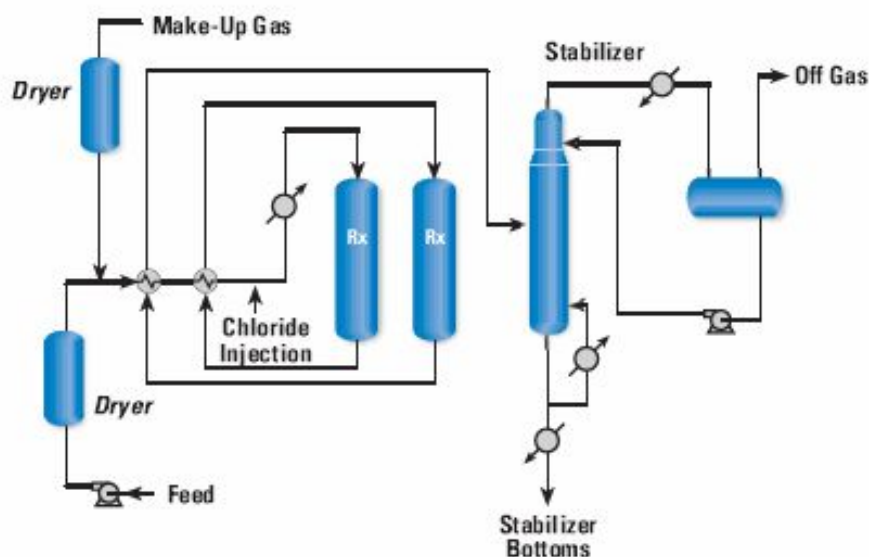


Рис. 45. Технологическая схема установки изомеризации с рециклом по низкооктановых компонентов

В частности предусмотрена рециркуляция низкооктановых компонентов на вход реакторов изомеризации. Это позволяет повысить октановое число целевого продукта до 93.

Двухреакторная схема позволяет значительно повысить эффективность и глубину процесса. Подобная схема позволяет также эффективно осуществлять замену катализатора путем вывода одного из реакторов из технологической схемы.

Для отделения светлого газа из реакционного потока реактора применяется стабилизационная колонна.

Преимущества процесса:

- процесс Repex сконструирован для осуществления непрерывной каталитической изомеризации светлой нефти;
- повышение октанового числа моторного топлива;
- снижение содержания соединений серы, олефинов и бензола в продуктах изомеризации;
- высокая степень конверсии сырья;
- гибкость процесса по отношению к составу сырья;
- гибкость процесса по отношению к технологическим изменениям базовой схемы;

5.1.3. Трехреакторная схема процесса изомеризации на оксидном катализаторе СИ-2

ОАО «НПП Нефтехим» является разработчиком катализатора изомеризации СИ-2 и технологии изомеризации лёгких бензиновых фракций «Изомалк-2».

В связи с тем, что цеолитные катализаторы относятся к предыдущему поколению катализаторов изомеризации и не обеспечивают достаточной глубины изомеризации, в настоящее время внедряется более эффективный процесс изомеризации на оксидном катализаторе «Изомалк-2». Процесс на катализаторе СИ-2 осуществляют при температуре 120–160 °С.

Для оценки ожидаемых результатов процесса изомеризации, прежде всего, необходимо учитывать равновесный характер реакций изомеризации и зависимость равновесия от температуры процесса.

Снижение температуры процесса способствует достижению максимальной глубины изомеризации для всех легких углеводородов от C₄ до C₆. Но особенное значение температура процесса имеет для изомеризации гексанов – это видно по резкому увеличению содержания 2, 2-диметилбутана при температурах ниже 250 °С. Составы изомеров C₅ и C₆ – парафиновых углеводородов, которые получают по варианту «за проход» на трех типах катализаторов показаны в табл. 30.

Составы изомеров C₅ и C₆ получаемые по варианту «за проход»
на различных типах катализаторов

№ п/п	Наименование	Показатель		
		Pt/хлорированный Al ₂ O ₃	Pt/ZrO ₂ -SO ₄ СИ-2	Pt/цеолит
1	Тип катализатора			
2	Температурная область, °С	120–160	120–140	250–280
3	Состав пентанов в изомеризате, % масс.:			
	– изопентан	66–70	69–74	53–65
	– н-пентан	24–30	26–31	35–47
4	Октановое число пентанов (ИМ), пункты	83–84	83–84	~79,0
5	Состав гексанов в изомеризате, % масс.:			
	– 2,2-диметилбутан	25–28	28–32	10–14
	– 2,3-диметилбутан	10–12	10–11	10–10,5
	– 2-метилпентан	30–32	30–33	30–34
	– 3-метилпентан	12–15	18–22	20–24
	– н-гексан	7–10	11–15	18–22
6	Октановое число гексанов (ИМ), пункты	~77–78	~77–78	~71–72

Представленные в таблице соотношения изомеров в изомеризате взяты по данным эксплуатации промышленных установок, работающих на хлорированных, цеолитных, и циркониевых катализаторах. Как следует из этих данных, глубина изомеризации пентанов и гексанов на циркониевых катализаторах не уступает глубине изомеризации на хлорированных катализаторах, на цеолитных она существенно ниже.

Технология изомеризации легких бензиновых фракций «Изомалк-2» основана на применении циркониевого катализатора СИ-2, последней и самой эффективной разработке в этой области. Катализатор разработан ОАО «НПП Нефтехим» (г. Краснодар) и по его лицензии производится на катализаторной фабрике ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань) и ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза».

5.2. Промышленные катализаторы изомеризации парафиновых углеводородов

Современные промышленные катализаторы изомеризации парафиновых углеводородов являются в основном бифункциональными и представляют собой каталитические системы металл – носитель.

В реакции изомеризации парафинов наиболее медленной стадией является перегруппировка промежуточных соединений на кислотных центрах носителя, поэтому при синтезе катализатора необходимо придать носителю сильные кислотные свойства. Роль металла сводится к осуществлению первичного акта – дегидрирования молекулы парафинового углеводорода с образованием олефина и протекания реакции гидрирования промежуточных соединений, что обеспечивает стабильность каталитической системы. Немаловажным моментом в синтезе катализатора изомеризации является подбор правильного соотношения концентраций металла и кислотностью носителя – это определяет не только активность, но и селективность его действия и стабильность в процессе изомеризации.

В зависимости от природы носителя и способа его приготовления различается механизм действия и активность катализатора в реакциях изомеризации. Алюмоплатиновые катализаторы, промотированные фтором, позволяют осуществлять процесс при 360–420 °С и называются высокотемпературными; металлцеолитные, на которых процесс идет при 260–400 °С, называются среднетемпературными; на алюмоплатиновых катализаторах, промотированных хлором, температура процесса составляет 100–200 °С, такие катализаторы принято называть низкотемпературными.

Основные изготовители катализаторов изомеризации – компании UOP, Axens, Shell, Akzo NobeI и Sud-Chemie.

К числу отечественных разработчиков и изготовителей катализаторов относятся НПП «Нефтехим», ВНИИНефтехим, НПО «Олкат», ЗАО «Промкатализ» и ООО «Компания Катахим».

Выбор технологии изомеризации в последние годы ограничивался двумя типами процессов – «низкотемпературным» с использованием хлорированных катализаторов и «среднетемпературным» на базе цеолитных катализаторов.

В 1996 г. в США был разработан и внедрен в промышленность новый тип катализатора на основе сульфатированной двуокиси циркония марки LPI-100.

В настоящее время на НПЗ России и стран СНГ в общей сложности эксплуатируются, строятся и проектируются 16 промышленных установок с использованием всех трех типов катализаторов.

5.2.1. Цеолитные катализаторы

В ОАО «Новокуйбышевский НПЗ», ОАО «Хабаровский НПЗ», ПО «Нафтан» используется цеолитный катализатор HYSOPAR, производимый фирмой Sud-Chemie. Его использование планируется и на проектируемой установке изомеризации в Ангарском НХК.

Из отечественных катализаторов только ИПМ-02 (разработчик ВНИИНефтехим) используется на переоборудованной установке каталитического риформинга типа Л-35-5 Уфимского НПЗ. Цеолитные катализаторы компании UOP типа HS-10 не нашли применения на российских НПЗ, и только на Уфимском НПЗ «Новыйл» на блоке каталитической изомеризации установки Л-35-11/1000 используется катализатор компании Axens – IP-632.

Цеолитный катализатор представляет собой платину, нанесенную на цеолит (морденит). Этот катализатор не требует использования галогена в качестве активатора или промотора. Катализатор работает при 250–270 °С и рабочем давлении 1,8–3,5 МПа (избыт.). На цеолитных катализаторах изомеризации получается продукт с более низким октановым числом, чем на хлорированном катализаторе на основе окиси алюминия. Однако, как и все цеолитные катализаторы, они обладают повышенной устойчивостью к воздействию серы, воды, азота и легко восстанавливаются после проведения регенерации. Продолжительность межрегенерационного пробега – 2–3 года.

5.2.2. Хлорированные катализаторы

Низкотемпературная изомеризация на хлорированных катализаторах на основе окиси алюминия представлена на Комсомольском (Axens – IS-614A), Одесском НПЗ (UOP – ПЕНЕКС-ДИГ – I-8, I-82) и установках на Ачинском и Волгоградском НПЗ.

Эти катализаторы обладают самой высокой изомеризирующей активностью для углеводородов C₅ и C₆, которая поддерживается непрерывным добавлением органического хлорида. Они также отличаются чрезвычайно высокой стабильностью и не требуют регенерации. Типичная продолжительность рабочих циклов составляет 5 лет на один реактор. Поэтому установки типа Repex оснащены двумя реакторами.

Однако их применение связано с жесткими требованиями к сырью – по содержанию воды, ароматики, углеводородов C₇₊, олефинов, серы и азота, а также со сложностью и трудоемкостью операции загрузки и выгрузки катализатора, значительной коррозией аппаратуры при нарушениях режима эксплуатации.

5.2.3. Катализаторы на основе сульфатированной двуокиси циркония

Катализатор LPI-100 (UOP) был внедрен в 1996 г. Его активность значительно выше, чем цеолитных, что позволяет вести процесс при температуре на 80 °С ниже и в итоге получать продукт с октановым числом на 2–3 пункта выше. Катализатор полностью восстанавливается при использовании окислительной регенерации, аналогичной той, которая существует для цеолитных катализаторов.

Цирконийсодержащий катализатор может быть легко использован на действующих установках изомеризации, предназначенных для работы на цеолитных катализаторах. Продолжительность межрегенерационного пробега – 2–3 года.

Отечественным аналогом цирконийсодержащего катализатора является катализатор СИ-2, разработанный ОАО НПП «Нефтехим». К разработке технологии «Изомалк-2» ОАО «НПП «Нефтехим» приступило в 1998–1999 гг. По его лицензии производство катализатора СИ-2 налажено в ЗАО «Промкатализ» (г. Рязань) и ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». Уже первое промышленное внедрение новой технологии показало, что она значительно эффективнее технологии на базе цеолитных катализаторов и приближается к технологии на базе хлорированного оксида алюминия.

Роль модифицированных ионов Zr^{2+} , внедренных в структуру Al_2O_3 , состоит в увеличении дисперсности Pt и ее доли, приходящейся на ионные формы. Проявлением эффекта модифицирования явилось увеличение количества сорбируемого водорода на платине, увеличение прочности связи H–Pt, и как следствие, увеличение активности и селективности катализа реакций изомеризации и дегидроциклизации парафиновых углеводородов.

Преимущества катализатора СИ-2 определяются его каталитическими свойствами:

- низкая рабочая температура (120–160 °С) термодинамически благоприятна для высокой глубины изомеризации парафиновых углеводородов C_5 – C_6 ;
- катализатор не требует специальной, глубокой очистки сырья;
- по сравнению с зарубежными аналогами стоимость поставки катализатора значительно ниже.

Катализатор СИ-2 отличается уникальной сероустойчивостью. Поэтому процесс, при необходимости, можно проводить без предварительной гидроочистки сырья. В этом случае октановое число изомери-

зата снижается ~ на 2 пункта, но общий срок службы (8–10 лет) не меняется, а межрегенерационный период составляет не менее 12 месяцев.

Сырье может содержать значительные количества бензола, который эффективно гидрируется на катализаторе СИ-2;

Ограничения по углеводородам C_{7+} обусловлены тем, что в условиях изомеризации ~ 30 % этих углеводородов превращаются в углеводородные газы C_1-C_4 и поэтому снижается выход целевого продукта.

Катализатор не требует подачи каких-либо реагентов в реакционную зону, что в сочетании с обычным средним давлением 2,0–3,0 МПа и кратностью циркуляции $500-600 \text{ м}^3/\text{м}^3$ позволяет использовать для процесса изомеризации свободные мощности установок риформинга.

Оценка катализатора СИ-2 по сравнению с цеолитными катализаторами говорит о следующем:

- прирост октанового числа на катализаторе СИ-2 увеличивается на 4–5 пунктов;
- выход изомеризата увеличивается не менее чем на 1 %;
- технология изомеризации на катализаторе СИ-2 делает экономически целесообразными варианты с рециклом низкооктановых изомеров и получением изомеризата с октановым числом до 89–91 пунктов (И.М.).

В сравнении с хлорированными катализаторами катализатор СИ-2 имеет следующие преимущества:

- не требуется специальная осушка сырья на цеолитах;
- не требуется постоянная подача кислотного агента для компенсации его потери во время эксплуатации;
- нет необходимости в установке щелочного скруббера для отмычки от хлора;
- значительно меньшие затраты по перепрофилированию установок риформинга на процесс изомеризации, меньшая стоимость строительства новых установок.

5.3. Формализация механизма процесса изомеризации легких алканов при построении математической модели

Для создания модели процесса изомеризации мы использовали системный подход. При этом описываемый процесс разбивается на множество элементарных стадий, для каждой из которых разрабатывается математическая модель сначала с точки зрения равновесия, затем учитывается недостижение реальными процессами равновесия за счет гидродинамической составляющей.

В общем виде модель реакционного процесса, построенную по иерархическому принципу можно представить схемой (рис. 46).



Рис. 46. Иерархическая структура построения математической модели процесса в химическом реакторе

Химическая реакция, состоящая из элементарных стадий, протекает в молекулярном масштабе. Ее свойства (например, скорость) не зависят от масштаба реактора, т. е. скорость реакции зависит только от условий ее протекания независимо от того, как или где они созданы. Результатом исследования на этом уровне является кинетическая модель химической реакции – зависимость скорости реакции от условий. Следующий масштабный уровень – химический процесс – совокупность химической реакции и явлений переноса, таких как диффузия и теплопроводность. На этой стадии кинетическая модель реакции является одной из составляющих процесса, причем объем, в котором рассматривается химический процесс, выбирается с такими условиями, чтобы закономерности его протекания не зависели от размера реактора. Например, это может быть зерно катализатора. Далее полученная модель химического процесса как одна из составляющих элементов, в свою очередь, входит в следующий масштабный уровень – реакционную зону, в которую также входят и структурные закономерности потока, и явления переноса в ее масштабе. И, наконец, в масштабе реактора в составляющие процесса входят реакционная зона, узлы смешения, теплообмена и др. Таким образом, математическая модель процесса в реакторе представлена системой математических моделей разного масштаба.

Первым этапом разработки математической модели этого сложного процесса является анализ априорной информации о реакциях, протекающих в каталитическом реакторе.

5.3.1. Химизм процесса

Изомеризация на кислотных катализаторах протекает через стадии образования из углеводорода RH карбениевых R^+ (катализаторы с кислотными центрами средней силы) или карбониевых RH_2^+ (сверхкислоты) ионов. Карбониевые ионы переходят в карбениевые с выделением водорода, далее ионы изомеризуются, переходя от менее устойчивых с зарядом на первичном атоме C к более устойчивым вторичным и затем третичным; последние превращаются в изомеры в результате отрыва гидрид-иона от углерода. Наличие металлических центров приводит к диссоциативной адсорбции углеводорода с образованием промежуточной циклической структуры; поверхностные циклические соединения сохраняют «новую» и разрывают одну из «старых» $C-C$ связей, образуя изомер.

Выявлена корреляция между каталитической активностью металла и его сродством к электрону. Изомеризующий металл проявляет электроноакцепторную способность, как и катализаторы окислительно-восстановительного типа. Поэтому нужно учитывать протекание изомеризации не только на кислотных центрах, но и на окислительно-восстановительных.

На окислительно-восстановительных центрах может осуществляться дегидрирование, причем электроны реагирующей молекулы далее переходят на ионы катализатора, имеющие вакантные d – орбитали. В результате образуется субстрат, промежуточный между радикалом и ионом. Этот субстрат может перегруппироваться через трехчленный или пятичленный (для гексанов и выше) цикл. Различие между схемами превращений углеводородов C_4 , C_5 и выше заключается в том, что в образовании трехчленного цикла участвуют два атома платины, а в образовании пятичленного – один. В обоих случаях, однако, наблюдаются временный отрыв H -атомов и образование связи $Pt-C$, причем Pt может образовать как σ –, так и π –связь. На следующем после C_5 -циклизации этапе – разрыве цикла с образованием изомеров – должны участвовать другие атомы платины, причем для взаимодействия с ними требуется переориентация адсорбированной молекулы. Ясно поэтому, что на единичном атоме платины нельзя осуществить изомеризацию насыщенных углеводородов, это согласуется с экспериментальными данными.

Термодинамические расчеты представляют собой первый и обязательный этап изучения химического процесса. Результаты этих расчетов используют для определения теплот реакций и равновесных составов, выбора термодинамически благоприятных условий проведения процесса. Изменение энергии Гиббса – это критерий самопроизвольности процесса. При $\Delta G < 0$ процесс протекает самопроизвольно и необратимо.

Таблица 31

Основные термодинамические параметры процесса изомеризации

№	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS кДж/моль·К	ΔG , кДж/моль
1	nC4→iC4	-8,37	-0,015	-3,75
2	iC4→nC4	8,37	0,015	3,75
3	nC5→iC5	-8,03	-0,005	-6,44
4	iC5→nC5	8,03	0,005	6,44
5	nC6→2MP	-7,11	-0,007	-4,77
6	2MP→nC6	7,11	0,007	4,77
7	nC6→3MP	-3,47	-0,014	0,93
8	3MP→nC6	3,47	0,014	-0,93
9	nC6→ЦГС	44,08	0,040	32,03
10	ЦГС→nC6	-44,08	-0,040	-32,03
11	2MP→ЦГС	-51,20	-0,048	-36,80
12	ЦГС→2MP	51,20	0,048	36,80
13	2MP→3MP	2,67	-0,0007	2,90
14	3MP→2MP	-2,67	0,0007	-2,90
15	3MP→ЦГС	48,52	0,049	33,89
16	ЦГС→3MP	-48,52	-0,049	-33,89
17	2MP→2,3ДМБ	-3,47	-0,014	0,93
18	2,3ДМБ→2MP	3,47	0,014	-0,93
19	2,2ДМБ→2,3ДМБ	-8,37	-0,007	-5,54
20	2,3ДМБ→2,2ДМБ	8,37	0,007	5,54
21	nC7→2МГс	-7,78	-0,007	-4,80
22	2МГс→nC7	7,78	0,007	4,80
23	МЦП→ЦГс	-7,15	0,041	4,02
24	ЦГс→МЦП	7,15	-0,041	-4,02
25	nC5→ЦП	16,45	0,074	47,02
26	ЦП→nC5	-16,45	-0,074	-47,02
27	iC5→ЦП	69,24	-0,079	-53,46
28	ЦП→iC5	-69,24	0,079	53,46
29	2MP→МЦП	-77,28	0,090	40,82
30	МЦП→2MP	77,28	-0,090	-40,82
31	3MP→МЦП	67,65	0,090	37,91
32	МЦП→3MP	-67,65	-0,090	-37,91

Был произведен анализ изменения энергии Гиббса для химических реакций возможных в процессе изомеризации пентан-гексановой фракции. Результаты приведены в табл. 31.

Из полученных данных видно, что целевые реакции изомеризации имеют отрицательные значения ΔG . Исходя из термодинамического расчета была принята следующая схема превращений (рис. 47).

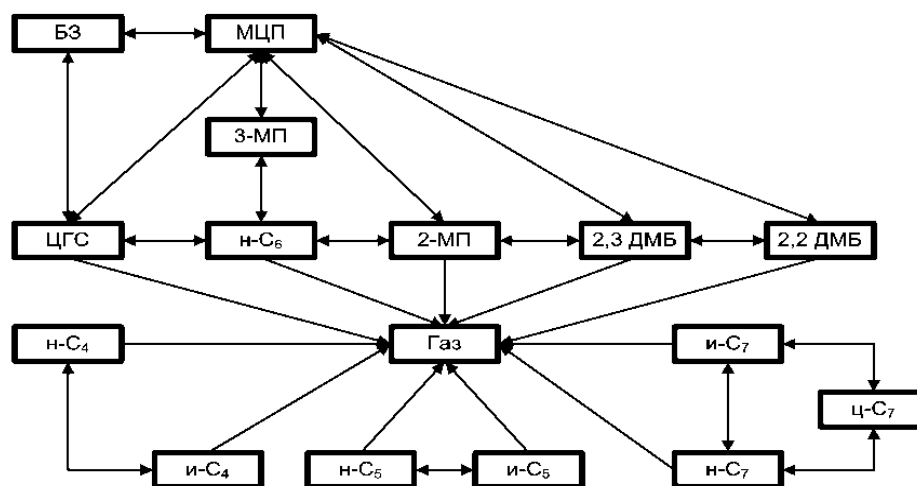


Рис. 47. Формализованная схема механизма превращений, где МЦП – метилциклопентан; МП – метилпентан; БЗ – бензол; ЦГС – циклогексан; ДМБ – диметилбутан

5.3.2. Проверка гидродинамического режима по критериям подобия

Определение теплового критерия Пекле

Тепловой критерий Пекле является функцией критериев Рейнольдса и Прандтля:

$$Re_T = RePr = \frac{wdcc}{\lambda}$$

где Re – критерий Рейнольдса, Pr – критерий Прандтля, w – линейная скорость потока [м/с], d – диаметр частиц слоя катализатора [м], c – теплосодержание [Дж/(кг·К)], ρ – плотность [кг/м³], λ – теплопроводность [Дж/(с·м·К)].

Определим теплопроводность потока исходя из допущений, что смесь состоит только из насыщенных углеводородов. Теплопроводность нонана, декана, додекана и тридекана при температурах 300–350 К изменяется в пределах 0,119–0,138 Дж/(м·с·К). Как известно, коэффициент теплопроводности при повышении температуры уменьшается, следовательно при прочих равных условиях критерий Пекле увеличивается. Таким образом, тепловой критерий Пекле Re_T равен

$$Re_T = \frac{wdcc}{\mu} = 0,00737 \cdot 0,002 \cdot 2217 \cdot 750 / 0,138 = 177,6.$$

Определение диффузионного критерия Пекле

Определим диффузионный критерий Пекле по уравнению

$$Re_D = \frac{uL}{E},$$

где u – линейная скорость [м/с], L – длина слоя катализатора [м], E – коэффициент продольной диффузии [м²/с].

Рассчитаем критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\mu} = \frac{0,00737 \cdot 0,002 \cdot 750}{0,00153} = 7,2,$$

где w – линейная скорость потока в слое катализатора [м/с], d – диаметр зерна катализатора [м], ρ – плотность [кг/м³], μ – вязкость [Па·с].

Так как $Re < 100$, то

$$\frac{E}{ud} = \frac{Re \cdot Sc}{192} = \frac{wd}{192D},$$

где Re – критерий Рейнольдса, Sc – критерий Шмидта, D – коэффициент молекулярной диффузии [м²/с], d – диаметр зерна катализатора [м].

Оценим коэффициент молекулярной диффузии реакционного потока, считая его полностью состоящим из алканов, так как при расчете коэффициента молекулярной диффузии многокомпонентной смеси возникают трудности, связанные с отсутствием точных методов расчета.

Согласно экспериментальным данным, коэффициент молекулярной диффузии для алканов нормального строения начиная с гексана и заканчивая додеканом составляет $\approx 4,21-5,90 \cdot 10^{-9}$ м²/с.

Тогда критерий Пекле с равен

$$Re_D = \frac{192L}{ReSc \cdot d} = 192 \frac{D \cdot L}{u \cdot d^2} = 192 \frac{4,2 \cdot 10^{-9} \cdot 12,4}{0,737 \cdot 0,002^2} = 339,1.$$

Так как конвективные потоки переноса тепла и массы в слое катализатора значительно преобладают над диффузионными, то гипотеза о том, что в реакторе наблюдается гидродинамический режим идеального вытеснения, подтверждается: $Re_T > 100$, $Re_D > 100$.

5.4. Разработка математической модели и решение обратной кинетической задачи

На современном научно-техническом уровне повысить эффективность производства можно с использованием метода математического моделирования на физико-химической основе, который заключается в последовательном выполнении этапов: формировании механизма процесса, оценке кинетических параметров, создании математической модели, расчете и прогнозировании производства.

Метод математического моделирования значительно усложняется в случае реакторных процессов переработки широких фракций углеводородного сырья. С одной стороны, учет в модели детального механизма позволяет решать задачи расчета конкретных аппаратов, прогнозирования работы установки на длительный период. С другой стороны, приводит к сложности математического описания, затрудняет практическое использование вследствие неточности определения параметров модели. Эти трудности могут быть решены сокращением размерности математического описания, но без потери чувствительности к составу сырья.

Усложнение структуры объектов анализа, с одной стороны, и появление быстродействующих средств вычислительной техники, с другой стороны, привело к значительным изменениям в методах анализа ХТП. Электронно-вычислительные машины, реализуя «прямое» численное решение сложных систем уравнений материального и теплового баланса ХТП, позволяют исключить некоторые ограничения, накладываемые ранее на математическое описание объектов химической технологии, приблизить математическое описание к реальной структуре объекта. Значительно расширилась, таким образом, область применения детерминированных математических моделей, то есть моделей, базирующихся на математически выраженных закономерностях, описывающие физико-химические процессы в сложном объекте.

Описание производственной системы, зависящей от множества параметров, – сложная совокупность уравнений. Основным инструментом для этих исследований является интеллектуальная компьютерная система, которая базируется на фактических данных по эксплуатации промышленных установок. Эти данные анализируются, делаются выводы и даются рекомендации. Физико-химическая модель – это программно реализованный главный блок этой системы, включающий расчеты по уравнениям материальных и тепловых балансов превращения углеводородов на поверхности катализатора, а также кинетические модели дезактивации вследствие процессов отравления, старения, блокировки активной поверхности коксом.

Для построения математической модели примем следующие допущения:

1. Модель квазигомогенная;
2. Тепловой режим в реакторе адиабатический;
3. Гидродинамический режим – идеальное вытеснение;
4. Принимаем формализованный механизм превращений.

Моделирование кинетики реакции и процессов на поверхности катализатора дает оценку скорости протекающих реакций в зависимости от условий их осуществления (состав смеси, температура, давление, тип катализатора и пр.)

Процесс протекания реакций на поверхности катализатора для каждого из реагентов смеси углеводородов описывается системой дифференциальных уравнений следующего вида (для сферической гранулы катализатора):

$$D_{эфф} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = W_i(C),$$

с граничными условиями: $r = R, C = C_0, r = 0, \frac{\partial C}{\partial r} = 0,$

где $C_i(r)$ – концентрация i -го реагента; R – радиус зерна катализатора; r – координата по радиусу зерна; $D_{эфф}$ – эффективный коэффициент диффузии; W_{ij} – скорость i -й реакции по j -ому компоненту; C_0 – концентрация вещества на поверхности гранулы катализатора.

Решение системы дает функцию $C(r)$, из которой затем может быть получена наблюдаемая скорость реакции по уравнению для конструктивных параметров реактора (объем загрузки катализатора, габариты и конструктивные особенности реактора и т. д.):

$$W_{набл} = \int_0^R W(C(r)) \partial r.$$

Как частный случай, аналитическое решение для реакции первого порядка описывается кинетическим выражением типа $W(C) = KC$, а наблюдаемая скорость может быть выражена уравнением

$$W = \eta W_0(C_0),$$

где η – степень использования зерна катализатора, которая при допущении кинетического уравнения первого порядка, определяется из выражения:

$$\eta = \frac{1}{\varphi} \left(\operatorname{cth}(\varphi) - \frac{1}{\varphi} \right),$$

где, в свою очередь, φ – модуль Тиле, рассчитывается по уравнению:

$$\varphi = R \sqrt{\frac{W_0}{CD_{\varphi\varphi}}}$$

При расчете неподвижного зернистого слоя катализатора, в котором протекает реакция, приводит к следующему уравнению для каждого из компонентов смеси. При изменении объема реагирующей смеси или увеличении числа молей концентрация реагентов C выражается в молях на литр:

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{\varphi\varphi} \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} - u \frac{\partial C_i}{\partial r} + \sum_j W_j,$$

где C_i – концентрация i -го реагента в реакционном потоке; r – координата по радиусу слоя при радиальном движении сырьевого потока); t – время; ε – порозность слоя; u – линейная скорость движения реакционного потока; j – номер реакции, согласно схеме механизма превращения сырья в продукт.

Уравнение теплового баланса слоя представляется частными производными по пространственной переменной r и временной τ :

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = -uC_p \frac{\partial T}{\partial l} + \sum_j W_j \cdot \Delta H_j,$$

где T – температура реакционного потока; C_p – теплоемкость реакционного потока; ΔH_j – тепловой эффект j -й реакции в схеме механизма превращений.

Подробно уравнения материального баланса для каждого из компонентов смеси согласно формализованному механизму можно представить следующим образом:

$$\frac{dC_2H_6}{d\tau} = -k_{10} \cdot C_{C_2H_6} \cdot C_{H_2};$$

$$\frac{dC_3H_8}{d\tau} = -k_{11} \cdot C_{C_3H_8} \cdot C_{H_2};$$

$$\frac{dC_4H_{10}}{d\tau} = -k_1 \cdot C_{C_4H_{10}} - k_{12} \cdot C_{C_4H_{10}} \cdot C_{H_2};$$

$$\frac{di - C_4H_{10}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{C_4H_{10}} - k_{13} \cdot i - C_{C_4H_{10}} \cdot C_{H_2};$$

$$\frac{dC_5H_{12}}{d\tau} = -k_2 \cdot C_{C_5H_{12}} - k_{14} \cdot C_{C_5H_{12}} \cdot C_{H_2};$$

$$\frac{di - C_5H_{12}}{d\tau} = k_2 \cdot C_5H_{12} - k_{15} \cdot i - C_5H_{12} \cdot H_2;$$

$$\frac{dC_6H_{14}}{d\tau} = -k_3 \cdot C_6H_{14} - k_4 \cdot C_6H_{14} \cdot H_2 - k_{23} \cdot C_6H_{14};$$

$$\frac{dC_7H_{16}}{d\tau} = -k_8 \cdot C_7H_{16} - k_{21} \cdot C_7H_{16} \cdot H_2 - k_{28} \cdot C_7H_{16};$$

$$\frac{di - C_7H_{16}}{d\tau} = k_8 \cdot C_7H_{16} - k_{22} \cdot i - C_7H_{16} \cdot H_2 - k_{29} \cdot i - C_7H_{16};$$

$$\frac{dCH_3CH(CH_3)C_3H_7}{d\tau} = k_3 \cdot C_6H_{14} - k_5 \cdot CH_3CH(CH_3)C_3H_7 -$$

$$-k_6 \cdot CH_3CH(CH_3)C_3H_7 - k_{17} \cdot CH_3CH(CH_3)C_3H_7 \cdot H_2 - k_{24} \cdot CH_3CH(CH_3)C_3H_7;$$

$$\frac{dC_2H_5CH(CH_3)C_2H_5}{d\tau} = k_5 \cdot C_2H_5CH(CH_3)C_2H_5 - k_{18} \cdot C_2H_5CH(CH_3)C_2H_5 \cdot H_2 -$$

$$-k_{25} \cdot C_2H_5CH(CH_3)C_2H_5;$$

$$\frac{dCH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3}{d\tau} = k_6 \cdot CH_3CH(CH_3)C_3H_7 - k_7 \cdot CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3 -$$

$$-k_{19} \cdot CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3 \cdot H_2 - k_{26} \cdot CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3;$$

$$\frac{dCH_3C(CH_3)_2C_2H_5}{d\tau} = k_7 \cdot CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3 - k_{20} \cdot CH_3C(CH_3)_2C_2H_5 \cdot H_2 -$$

$$-k_{27} \cdot CH_3C(CH_3)_2C_2H_5;$$

$$\frac{dMЦП}{d\tau} = k_9 \cdot ЦГ + k_{24} \cdot CH_3CH(CH_3)C_3H_7 + k_{25} \cdot C_2H_5CH(CH_3)C_2H_5 +$$

$$+ k_{26} \cdot CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3 + k_{27} \cdot CH_3C(CH_3)_2C_2H_5 - k_{31} \cdot MЦП;$$

$$\frac{dЦГ}{d\tau} = -k_9 \cdot ЦГ + k_{23} \cdot C_6H_{14} - k_{30} \cdot ЦГ;$$

$$\frac{dz - C_7H_{16}}{d\tau} = k_{28} \cdot C_7H_{16} + k_{29} \cdot i - C_6H_{16};$$

$$\frac{dC_6H_6}{d\tau} = k_{30} \cdot ЦГ + k_{31} \cdot MЦП;$$

При $\tau = 0$, $C_i = C_{i0}$,

где i – номер углеводорода согласно схеме превращения.

5.4.1. Проверка модели на адекватность

Программная реализация модели выполнена в интегрированной среде Delphi 7. Исходными данными для расчета являются состав сырья и технологические условия ведения процесса.

Следующий шаг – решение обратной кинетической задачи. Были подобраны предэкспоненциальные множители констант скоростей ре-

акций, используя экспериментальные данные с установки Л-35-11/300 ООО «КИНЕФ», работающей на катализаторе СИ-2. Результаты расчета представлены в табл. 32.

Таблица 32

Значения эффективных констант скоростей реакций изомеризации

Реакция	Константа скорости, с ⁻¹
n-пентан → i-пентан	0,0717
i-пентан → n-пентан	0,0249
n-гексан → 2-метилпентан	0,279
2-метилпентан → n-гексан	0,210
n-гексан → 3-метилпентан	0,484
3-метилпентан → n-гексан	0,590
2-метилпентан → 3-метилпентан	0,323
3-метилпентан → 2-метилпентан	0,526
2-метилпентан → 2, 3-диметилбутан	0,0288
2, 3-диметилбутан → 2-метилпентан	0,0386
2, 3-диметилбутан → 2, 2-диметилбутан	0,0581
2, 2-диметилбутан → 2, 3-диметилбутан	0,127

Из полученных данных видно, что константы скоростей прямых реакций превышают константы скоростей обратных реакций, что, в свою очередь, благоприятно сказывается на выходе целевого продукта. Константы скоростей побочных реакций гидрокрекинга также имеют более низкие значения по сравнению с целевыми реакциями.

Далее был произведен расчет концентраций продуктов реакций и сравнение их значений с экспериментальными данными. Полученные результаты приведены в табл. 33.

Таблица 33

Сравнительная таблица результатов расчета и экспериментальных данных

Показатели	Сырьё, % мас.	Продукты, % мас.	
		Экспер.	Расч.
О. Ч.	67,06	81,17	81,38
n-бутан	0,32	0,42	0,67
i-бутан	0,00	0,21	1,02
n-пентан	35,83	13,65	14,36
i-пентан	14,17	38,33	38,56
n-гексан	15,02	5,54	4,95
2-метилпентан	14,20	13,95	12,70

Продолжение табл. 33

3-метилпентан	7,70	7,17	7,24
2, 2-диметилбутан	0,43	9,24	10,95
2, 3-диметилбутан	1,45	3,70	3,67
циклопентан	4,29	2,55	2,59
метилциклопентан	4,89	2,31	1,61
2-метилгексан	0,38	1,12	1,10
бензол	1,21	0,13	0,00
диметилциклопентан	0,01	0,01	0,10
метилциклогексан	0,00	0,00	0,25

Из таблицы видно, что расчетные и экспериментальные данные близки по значению, следовательно, программный расчет точен. Можно сделать вывод о том, что данная модель адекватна, и предложенная схема превращений реагирующих веществ достаточно точно описывает процесс.

5.5. Тестирование катализаторов процесса изомеризации

Сравним эффективность действия различных катализаторов процесса изомеризации.

Основные характеристики рассматриваемых катализаторов представленных в табл. 34. Исходя из литературных данных хлорированные и сульфатированные катализаторы процесса изомеризации позволяют получать продукт с более высоким октановым числом.

Используя данные с промышленных установок по составу сырья и изомеризата была решена обратная кинетическая задача и произведены расчеты, которые представлены в табл. 35. Результаты расчета представлены в табл. 36.

Анализируя расчетные и экспериментальные значения видим, что погрешность расчетов не превышает погрешности хроматографического анализа (исходные данные были получены этим методом), что в нашем случае говорит о правильном решении обратной кинетической задачи. Список катализаторов был дополнен катализаторами СИ-2, HYSOPAR, IS-614A, I-8, I-82, ИПМ-02.

Таким образом, используя программу можно выбрать из списка любой катализатор, провести расчеты для данного типа сырья и определить оптимальный катализатор для данной установки. Также возможности программы позволяют оптимизировать технологический процесс, выдать рекомендации по технологическим условиям.

Катализаторы процесса изомеризации

Марка	Содерж. Pt, % мас.	Носитель	Рабочая Т, °С	Рабочее Р, атм	Требования к сырью	Допустимое со- держание S в сы- рье, ррп	Допустимое со- держание H ₂ O в сырье, ррп	ОЧ по ИМ «За проход»
Цеолиновые катализаторы								
HYSORAR (Sud - Chemie)	0,35	Цеолп	240 - 280	32	нет необходимо- сти в сероочистке и осушке сырья, содержание C ₇₊ до 5 %	до 100 (постоянно); до 200 (временно)	до 200	82 - 84
ИПМ - 02 (ВНШНефте- хим)			260-280	26		0,5	0,01	78
Хлорированные катализаторы								
IS - 614A (Axens)		Al ₂ O ₃ -Cl	140 - 160	33,8		0,5	0,1	86-88
I - 8 (UOP)		Al ₂ O ₃ -Cl	170-190	31		0,5	0,01	до 89
I - 82 (UOP)		Al ₂ O ₃ -Cl	170-190	31		0,5	0,01	до 89
Катализаторы на основе сульфатированной двуокиси циркония								
СП - 2 (НШ «Нефтехим»)	0,28	ZrO ₂ -SO ₄	120 - 160	20 - 30	не требует специ- альной глубокой очистки и осушки сырья, содержа- ние по C ₇₊ до 30 %	до 200	до 30	82 84

Основные технологии изомеризации и результаты их применения

Наименование	Рязанская НПК	ООО «КЛНЕФ»	Новокубышевский НПЗ	Комсомольский НПЗ	Одесский НПЗ
Наименование процесса	Изомалк-2	СИ-2	СКС ISOM	Низкотемпературный IS-614A	ПЕНЕКС-ДИП I-8, I-82
Катализатор	Сырье – гидроочищенное				
Углеводородный состав, % мас.					
ΣC_4H_{10} в т. ч.	2,99	0,35	0,24	1,28	0,74
н-бутан	0,70	0,00	0,22	1,10	0,7
изобутан	2,29	0,35	0,02	0,18	0,04
ΣC_5H_{12} в т. ч.	42,95	52,17	41,94	64,04	36,94
н-пентан	13,49	34,47	24,04	36,02	22,81
изопентан	26,22	13,97	14,97	20,24	14,13
циклопентан	3,24	3,73	2,93	7,78	0,00
ΣC_6H_{14} в т. ч.	53,95	46,76	53,46	34,65	60,83
2, 2-ДМБ	0,46	0,43	0,26	0,70	0,00
2, 3-ДМБ	1,99	1,28	2,18	1,81	0,00
2-МП	15,36	12,91	14,07	15,45	17,15
3-МП	10,2	7,22	9,82	6,70	10,69
н-гексан	19,72	15,88	17,35	7,12	23,22
метилциклопентан	5,10	6,58	5,74	2,35	8,36
циклогексан	0,21	1,17	2,15	0,09	0,19
бензол	0,91	1,29	1,89	0,43	1,22
ΣC_7H_{16+}	0,11	0,72	4,36	0,03	1,49
Плотность при 20 °С, кг/м ³	652,4	655,2	650	645	655

Продолжение табл. 35

МОЧ	67	67,2	69,7	73,6	66,5
ИОЧ	69	69	71,3	77,2	68,4
Содержание влаги, ppm	06.окт	15,3	0,2	0,1	0,01
Содержание серы, ppm	0,5	0,2	0,2	0,5	0,5
Технологические условия					
Загрузка, м ³ /ч	75	85,5	37,3	20,6	18,97
Температура, °С					
на входе в реактор	125	133	256	149	172
на выходе из него	147	168	280	152	187
Давление, МПА:					
на входе в реактор	2,8	2,94	1,93	3,38	3,1
на выходе из него	2,6	2,7	1,83	3,34	3
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,9	2	1,5	1,5	1,5
Расход ВСТ, мм ³ /ч	45000	45000	19000	550-590*	1400-1600*
Выход изомеризата, % масс.	98	99,1	98	95,7	95,4
Изомеризат					
Углеводородный состав, % мас.					
Σ С ₄ Н ₁₀ в т. ч.	4,06	5,73	1,85	0,06	0,27
н-бутан	2,33	3,45	1,22	0,06	0,21
изобутан	1,73	2,28	0,63	0	0,06
Σ С ₅ Н ₁₂ в т. ч.	42,54	52,8	44,39	66,41	41,59
н-пентан	10,81	13,33	19,63	25,86	12,59
изопентан	29,76	38,48	21,94	31,69	29
циклопентан	1,97	1,99	2,82	8,86	0
Σ С ₆ Н ₁₄ в т. ч.	52,75	40,42	51,03	33,53	56,51

Продолжение табл. 3.5

2, 2-ДМБ	15,75	10,58	4,35	16,45	14,52
2, 3-ДМБ	4,85	3,45	4,1	7,34	8,77
2-МП	15,19	11,92	14,85	9,08	7,88
3-МП	8,57	6,75	10,08	0,62	10,95
н-гексан	5,59	4,58	11,33	0,03	11,56
метилциклопентан	1,56	1,87	5,02	0,01	2,79
циклогексан	1,24	1,27	1,29	0,86	0
бензол	0	0	0,01	0	0,07
ΣC_7H_{16+}	0,65	1,05	2,73	0	1,63
Плотность при 20 °С, кг/м ³	653	638,9	644	642	641,7
МОЧ	-	-	74,5	85,2	86
ИОЧ	83	82,4	77,2	87,2	88,3
Технические условия					
«За проход»	+	+	+		
Рециркуляция С ₆				+	+
Глубина изомеризации пентанов i-C ₅	73	73,7	52,78	55,1	69,7
Глубина изомеризации гексанов по 2, 2-ДМБ	29,8	26,2	9,73	20,7	25,7
Приrost ОЧ	14	13,4	5,9	10	14,6
Оклатно-тонн/час	6100,5	6981,8	2793,2	1713,7	1502,1

Таблица 36

Наименование предприятия	ООО «КИНЕФ»				Рязанская НПЗ				Новокуйбышевский НПЗ				Комсомольский НПЗ				Одесский НПЗ			
	СИ-2				СИ-2				НУСОРАР				IS-614A				I-8, I-82			
	сырьё, % масс.	продукты, % мас.	сырьё, % масс.	продукты, % мас.	сырьё, % масс.	продукты, % мас.	сырьё, % масс.	продукты, % мас.	сырьё, % масс.	продукты, % мас.	сырьё, % масс.	продукты, % мас.	сырьё, % масс.	продукты, % мас.	сырьё, % масс.	продукты, % мас.	сырьё, % масс.	продукты, % мас.		
Катализатор																				
Показатели																				
О.Ч	66,06	82,75	81,55	80,97	81,22	64	72,49	71,8	83,61	83,63	77,69	76,96								
n-бутан	0	3,24	3,42	2,79	2,33	0,22	1,45	1,22	0,22	0,06	0,81	0,21								
i-бутан	0,35	2,55	2,26	1,36	1,73	0,02	0,7	0,63	0,21	0,21	0,15	0,06								
n-пентан	34,92	13,59	13,2	10,06	10,81	25,5	19,12	19,63	25,51	25,64	12,39	12,58								
i-пентан	14,15	38,45	38,1	29,82	29,76	16,26	22,73	22,94	31,46	31,42	28,95	28,98								
n-гексан	16,09	5,1	4,53	6,7	5,59	18,68	11,87	12,33	0,04	0,03	11,93	11,55								
2-метилпентан	13,08	11,78	11,8	15,7	15,19	14,34	14,95	14,85	15,52	8,5	8,13	7,88								
3-метилпентан	7,31	6,5	6,68	8,08	8,57	11,01	9,78	10,08	6,73	0,44	10,99	10,94								
2, 2-диметилбутан	0,44	10,1	10,48	15,06	15,75	0,27	4,79	4,35	0,7	15,84	16,31	14,51								
2, 3-диметилбутан	1,3	3,56	3,42	4,91	4,85	2,22	4,77	4,1	1,82	7,06	8,21	8,86								
циклопентан	3,78	2,58	1,97	2,05	1,97	2,99	2,84	2,82	7,81	7,99	0,08	0								
метилциклопентан	6,67	1,63	1,85	1,56	1,56	5,85	4,91	5,02	2,36	0,66	2,65	2,79								
2-метилгексан	1,19	0,69	1,26	1,3	1,24	2,19	1,52	1,29	0,09	0,21	0,56	0,82								

Список литературы

1. Луговской А.И. Опыт эксплуатации полиметаллических катализаторов риформинга ПР-50 и ПР-51 / А.И. Луговской, П.М. Ващенко, С.А. Логинов, В.А. Сысоев, А.С. Белый, В.К. Дуплякин, Д.И. Кирьянов // Химия и технология топлив и масел. – 2000. – № 5. – С. 27–29.
2. Ёлшин А.И. Реконструкция установки риформинга со снижением рабочего давления / А.И. Ёлшин, Ф.И. Сердюк, И.В. Куке, В.И. Гурдин, И.Д. Резниченко, Г.А. Ластовкин, Б.Б. Жарков, Ю.Л. Краев, С.В. Маковвев, А.Ю. Андреев // Химия и химическая технология. – 2001. – № 4. – С. 16–17.
3. Феркель Е.В. Отечественные катализаторы приблизились к импортным / Е.В. Феркель, А.И. Соловых, А.В. Костенко, А.Н. Шакун, М.А. Федорова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. – № 3. – С. 19–24.
4. Печилина Г.А. Большой и очень голодный: нефтехимический комплекс Башкортостана поглощает «Башнефть» / Г.А. Печилина // Нефть и капитал. – 2000. – № 10. – С. 38–41.
5. Злотников Л.Е. Основные направления повышения эффективности действующих мощностей НПЗ России в настоящее время и до 2020 г. / Л.Е. Злотников // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. – № 1. – С. 4–9.
6. Галаджий И.В. Миражи и реальность нефтегазового фараона / И.В. Галаджий // Нефть России. – 2002. – № 3. – С. 38–46.
7. Белый А.С. Совершенствование катализаторов риформинга и технологии процесса. Новые разработки института катализа / А.С. Белый, М.Д. Смоликов, Д.И. Кирьянов, А.Г. Проскура, И.Е. Удрас, В.К. Дуплякин, А.И. Луговской, С.А. Логинов, П.М. Ващенко // Катализ в промышленности. – 2003. – № 6. – С. 3–12.
8. Баннов П.Г. Процесс переработки нефти / П.Г. Баннов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2000. – 224 с.
9. Белый А.С. Каталитический риформинг. Современное состояние в отечественной и зарубежной нефтепереработке / А.С. Белый // Катализ в промышленности. – 2003. – № 2. – С. 11–18.
10. Кравцов А.В. Компьютерный анализ технологических процессов / А.В. Кравцов, А.А. Новиков, П.И. Коваль. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, – 1998. – 216 с.
11. Иванчина Э.Д. Совершенствование промышленной технологии переработки углеводородного сырья с использованием платиновых катализаторов на основе нестационарной модели: автореф. дис. ... докт. техн. наук. – Томск, 2002. – 45 с.

12. Boudart M. On the specific activity of platinum catalysts / M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, N. A. Dougharty, C. G. Harkins // *Journal of Catalysis*. – 1966. – Vol. 6. – P. 92–99.
13. Agustine S.M. On the mechanism for the platinum-catalyzed reduction of rhenium in Pt-Re/ γ -Al₂O₃ / S.M. Agustine, Wolfgang M.H. Sachtler // *Journal of Catalysis*. – 1989. – Vol. 116. – P. 184–194.
14. Agustine S.M. Catalytic probe for alloy formation in supported Pt-Re catalysts: Isotope exchange and hydrogenolysis of cyclopentane / S.M. Agustine, Wolfgang M.H. Sachtler // *Journal of Catalysis*. – 1987. – Vol. 106. – P. 417–427.
15. Цимбал А.Л. Технологии создания распределенных систем / А.Л. Цимбал, М.А. Аншина. – С.-Пб.: Питер, 2003. – 576 с.
16. Еремеев С.В. Опыт разработки и внедрения АСУТП в нефтегазовой промышленности и энергетике / С.В. Еремеев // *Промышленные АСУ и контроллеры*. – 2006. – № 1. – С. 5–8.
17. Леффлер У.Л. Переработка нефти / У.Л. Леффлер. – М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2004. – 224 с.
18. Костенко А.В. Совершенствование конструкции и повышение эффективности работы реакторного блока процесса каталитического риформинга углеводородного сырья: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2006. – 21 с.
19. Даминев Р.Р., Бикбулатов И.Х., Бахонина Е.И., Кусакин И.А., Шулаев Н.С. Изамеризация бутенов по действию микроволнового излучения // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2005. – № 7. – с. 29–31.

КРАВЦОВ Анатолий Васильевич
ИВАНЧИНА Эмилия Дмитриевна
ШАРОВА Екатерина Сергеевна
ЧЕКАНЦЕВ Никита Витальевич
ПОЛУБОЯРЦЕВ Дмитрий Сергеевич

КОМПЬЮТЕРНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАБОТЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССОВ РИФОРМИНГА И ИЗОМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

Учебное пособие


Научный редактор *доктор технических наук,*
профессор А.В. Кравцов
Редактор *С.П. Барей*
Компьютерная верстка *Е.С. Шарова*
Дизайн обложки *А.И. Сидоренко*

Подписано к печати 26.11.2009. Формат 60x84/16. Бумага «Классика».
Печать RISO. Усл.печ.л. 7,56. Уч.-изд.л. 6,84.
Заказ № 1516-09 Тираж 40 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
Тел./факс: 8 (3822) 56-35-35, www.tpu.ru