

На правах рукописи

Триф-

ПЧЕЛИНЦЕВА ИННА ВАГИЗОВНА

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ
ПРИ СНИЖЕНИИ ДАВЛЕНИЯ

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
Иванчина Эмилия Дмитриевна

Официальные оппоненты:

Кудряшов Сергей Владимирович,
доктор химических наук, федеральное
государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии
нефти Сибирского отделения
Российской академии наук, г. Томск,
заместитель директора по научной
работе

Решетников Сергей Иванович,
доктор химических наук, федеральное
государственное бюджетное
учреждение науки Институт катализа
им. Г. К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук,
г. Новосибирск, ведущий научный
сотрудник лаборатории катализаторов и
носителей для высокотемпературных
процессов

Защита диссертации состоится «12» декабря 2019 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.23 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 131 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: dis.tpu.ru

Автореферат разослан «___»_____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета ДС.ТПУ.23



Белинская Н.С.

Общая характеристика работы

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

Процессу улучшения каталитических свойств платиносодержащих катализаторов риформинга посвящено довольно внушительное количество работ и исследований: современные промышленные катализаторы риформинга содержат лишь незначительные количества платины, составляющие доли процента, обеспечивая высокий выход продукта заданного качества.

Эффективность промышленного процесса риформинга также зависит от технологических условий его проведения. Рабочее давление – один из основных технологических параметров, оказывающее влияние на выход и качество получаемого продукта – катализата. Изначально при эксплуатации промышленной установки каталитического риформинга задано определенное давление, которое почти не изменяется в течение времени. С одной стороны, варьируя давление в меньшую сторону, можно добиться увеличения выхода и октанового числа риформата, водорода и ароматических углеводородов вследствие смещения равновесия реакции дегидрирования и дегидроциклизации. Тем не менее, одновременно с увеличением выхода и улучшением качества продукта, происходит более быстрое закоксовывание дорогостоящего платинового катализатора, что неизбежно ведет к его скорой дезактивации и сокращению рабочего цикла. Также следует учитывать непостоянный состав углеводородного сырья, которое определяющим образом влияет на выход и качество продукта.

В ходе анализа возможных путей оптимизации процесса каталитического риформинга бензинов было выявлено, что сравнительно меньшее количество работ посвящено исследованию влияния технологических условий на процесс. Данное направление определило актуальность выполнения данной работы.

Степень разработанности темы. Разработками в области совершенствования каталитического риформинга занимаются ведущие зарубежные фирмы-лицензиары «UOP» и «Axens», отечественные ИППУ СО РАН, НПФ «ОЛКАТ», НПП «Нефтехим» и другие. Вопросы оптимизации и интенсификации процесса каталитического риформинга бензиновых фракций успешно решались в работах Полубоярцева Д.С. (Томск, 2007 г.),

посвященной разработке метода тестирования Pt-катализаторов с учетом изменения углеводородного состава сырья; Шаровой Е.С. (Томск, 2010 г.), целью которой являлась разработка способа повышения эффективности работы реакторного узла процесса риформинга бензинов подбором катализатора. Проблема повышения эффективности процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора успешно решена в работе Гынгазовой М.С. (Томск, 2011 г.). Повышение эффективности работы промышленных реакторов большой единичной мощности процесса риформинга бензинов с применением информационно – моделирующих комплексов на физико-химической основе исследовалось в работе Молотова К.В. (Томск, 2012 г.). Оптимизация режимов и направления потоков в аппаратах процесса риформинга бензинов, разработкой и внедрением физико-химической модели реакторного блока, учитывающей сбалансированность кислотной и металлической активности реакционной поверхности катализатора, проводилась в работе Фалеева С.А. (Томск, 2013 г.).

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

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

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

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

Научная новизна работы заключается в том, что:

1. Впервые установлено, что снижение давления в интервале с 1,5 до 1,2 МПа при температуре 478–481°C и объемной скорости сырья 1,4 час⁻¹ приводит к увеличению выхода риформата на 1–2 % мас. за счет возрастания интенсивности протекания реакций ароматизации и уменьшения скорости реакций гидрокрекинга в зависимости от состава перерабатываемого сырья и типа катализатора, но при этом не оказывает влияния на протекание реакций изомеризации.

2. Показано, что снижение давления ограничено требованиями стабильности работы катализатора вследствие возрастания скорости коксообразования. Установлено, что при температуре входа в реактор 478°C, расходе сырья 64,3 м³/ч и сырье с преобладающим содержанием нефтяных углеводородов по сравнению с парафиновыми суммарное количество кокса равномерно увеличивается на 0,5–1,0 % мас. в зависимости от давления и типа катализатора.

3. Предложено, что критерием оптимальности является количество целевого продукта, выраженного в октанотоннах. Расчеты, проведенные на математической модели при различном давлении процесса, показали, что при переработке сырья, содержащего большее количество нефтяных углеводородов по сравнению с парафиновыми, желательно поддерживать давление 1,3–1,5 МПа.

Научная значимость работы состоит в том, что:

1. Определены термодинамические и кинетические закономерности каталитического превращения углеводородов в процессе риформинга в условиях снижения давления.

2. Показана принципиальная возможность увеличения выхода продукта заданного качества за счет изменения технологических условий на стадии каталитического превращения.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Предложены прогностические модели процесса каталитического риформинга бензинов, применение которых обеспечило возможность обработки экспериментальных данных с действующих установок и выдачи практически ценных рекомендаций по оптимизации параметров технологического режима процесса для достижения оптимального уровня превращения исходного сырья в продукт.

2. Разработанные математические модели используются в учебном процессе студентами и аспирантами Томского политехнического университета и Павлодарского государственного университета имени С. Торайгырова (г. Павлодар, Казахстан).

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Формализованная схема превращения углеводородов и кинетические параметры математической модели промышленного процесса риформинга прямых бензиновых фракций. Математическая модель каталитического риформинга бензинов и кинетические параметры реакций.

2. Взаимосвязь углеводородного состава сырья с технологическими режимами процесса риформинга, при которых достигается максимальный выход аренов.

3. Количественные закономерности увеличения скорости протекания реакций дегидрирования нафтенов и дегидроциклизации парафинов при снижении давления, что в свою очередь способствует увеличению выхода водорода и ароматических углеводородов, повышению селективности процесса, октанового числа и снижению интенсивности коксообразования.

Методология и методы исследования. В основе методологии исследования лежит стратегия системного анализа химико-технологических процессов, которая заключается в последовательном установлении термодинамических, кинетических и гидродинамических закономерностей протекания промышленного процесса с последующим созданием математической модели сложного многостадийного процесса каталитического риформинга бензинов.

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

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

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

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

определения индивидуального углеводородного состава и не превышает 5 % мас.

Личный вклад состоит в следующем:

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

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

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

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

Содержание работы

Во введении показана актуальность выбранной темы, сформулированы цель и основные задачи исследования, раскрыта научная новизна и обоснована теоретическая и практическая ценность работы.

В первой главе проведен аналитический обзор современного состояния нефтеперерабатывающей и нефтехимической отрасли и перспектив её развития, в частности, процесса каталитического риформинга бензинов. Подробно рассмотрены разработки отечественных и зарубежных производителей катализаторов риформинга и конструкции реакторных устройств. Показаны пути совершенствования промышленного процесса риформинга. Выполнен анализ степени разработанности тематики данного исследования.

Показано, что на данный момент стратегия совершенствования технологии риформинга неразрывно связана со снижением давления. Это определяет актуальность выполнения исследований по выполнению оптимизационных и прогнозных расчетов работы каталитических реакторов при изменении технологических параметров.

Во второй главе представлены объекты исследования и приведены характеристики составов сырья и продуктов. В качестве объектов исследования в данной работе выступили промышленные установки каталитического риформинга бензинов полурегенеративного типа ЛК-6Ус ОАО «Ачинский НПЗ Восточной нефтяной компании», и Л-35-11/450К ООО «РН – Комсомольский НПЗ» с загруженными промышленными катализаторами отечественного и зарубежного производства. Принципиальная схема процесса каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора представлена на рисунке 1.

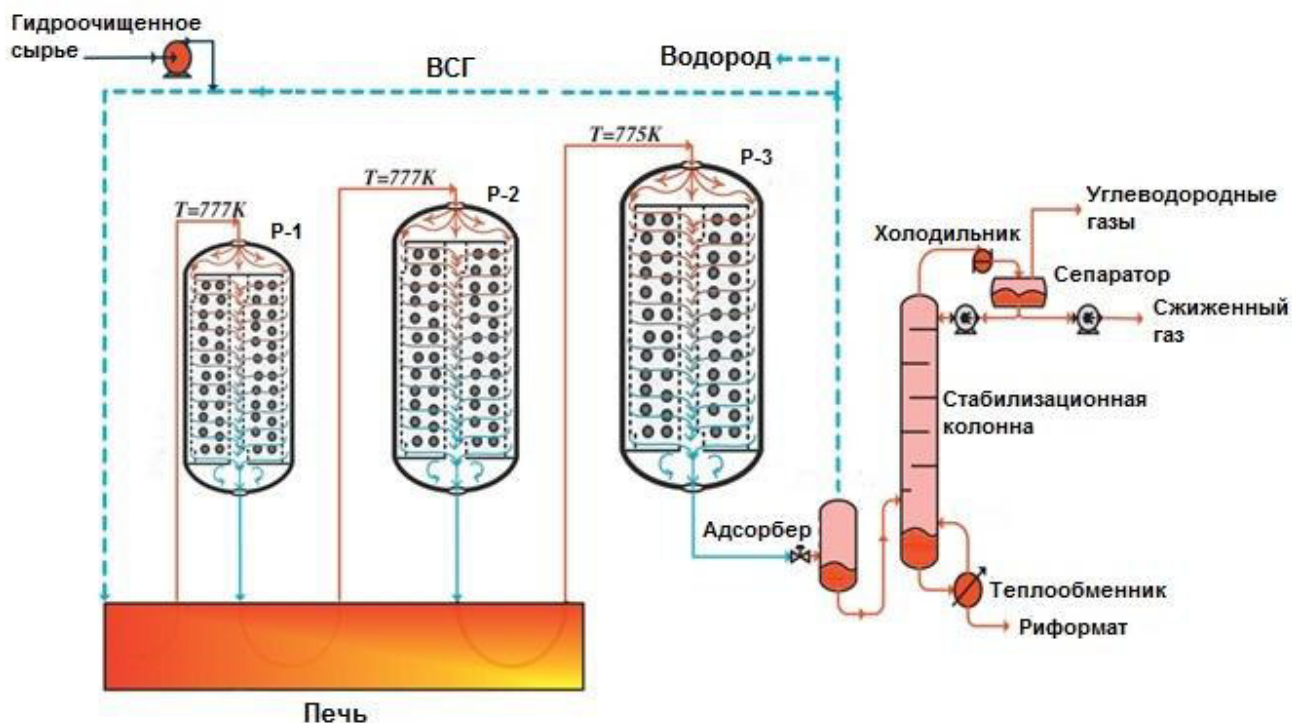


Рисунок 1 – Принципиальная схема установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора

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

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

В таблицах 1 и 2 приведены характеристики установок и загруженных катализаторов.

Таблица 1 – Технологические параметры промышленных установок риформинга

Параметр	ЛК-6Ус	Л-35-11/450К
Количество реакторов, шт.	3	4
Объемная скорость подачи сырья, час ⁻¹	1,0÷1,8	1,4
Кратность циркуляции ВСГ, нм ³ /м ³	1200÷1500	1200
Температура входа, °С	490	478-480

Таблица 2 – Характеристики промышленных катализаторов риформинга, используемых на установках

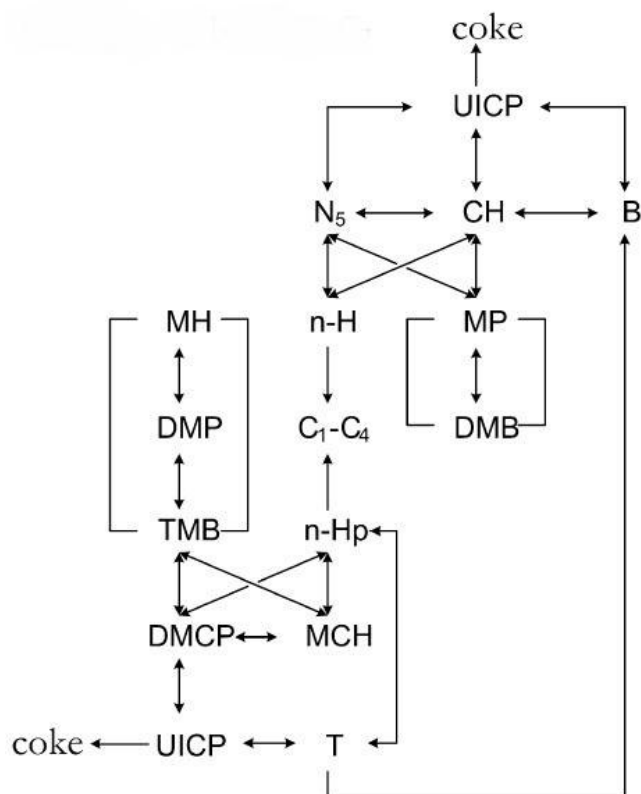
Характеристика/Тип катализатора	ЛК-6Ус			Л-35-11/450К	
	R-98 (UOP)	РБ33У марки III (НПФ «ОЛКАТ»)	РБ44У марка III (НПФ «ОЛКАТ»)	PR-9 (Criterion)	ПР-81* (ИППУ СО РАН)
Массовая доля компонентов, %					
– платины	0,25	0,29–0,31	0,24–0,26	0,25	0,23–0,27
– рения	0,25	0,29–0,31	0,39–0,43	0,25	0,28–0,32
Насыпная плотность, кг/см ³	0,72	0,70–0,80	0,70–0,80	0,72	0,75
Промотирован хлором	Да	Да	Да	Да	Да

Третья глава посвящена разработке нестационарной кинетической модели процесса каталитического риформинга бензинов и компьютерной моделирующей системе на её основе, учитывающей изменение углеводородного состава сырья и позволяющей варьировать технологические условия ведения процесса.

Предложена формализованная схема превращений, кинетические и термодинамические параметры.

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

а)



б)

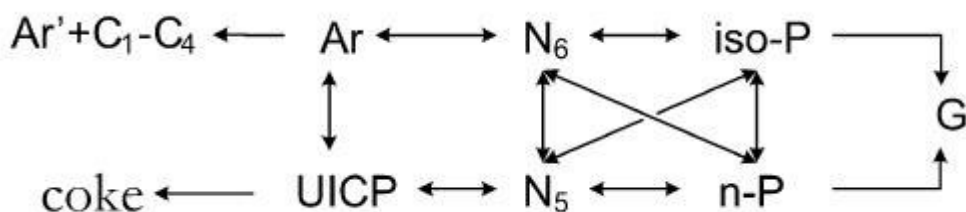


Рисунок 2 – Формализованная схема превращений углеводородов в процессе риформинга

а) для углеводородов C_1-C_7 ; б) для углеводородов C_8-C_{12}

В – бензол; Т – толуол; СН – циклогексан; МН – метилгексан; МСН, N_6 – метилциклогексаны; DMP – диметилпентаны; DMCP – диметилциклопентаны; DMB – диметилбутан; TMB – триметилбутан; Ar – ароматические C_{8+} ; N_5 – метилциклопентан; n -P – нормальные парафины; iso-P – изопарафины; UICP – неопределенные промежуточные продукты уплотнения; coke – кокс; G – газ.

Реакции, происходящие при одинаковых условиях, можно сравнивать по их константам скоростей. Движущей силой процесса химического превращения является убыль энергии Гиббса (Таблица 3). Чем она меньше ($\Delta G < 0$), тем дальше система находится от равновесия и тем она более реакционноспособна. Парциальное давление всех компонентов P_i изменяется.

Направление смещения равновесия будет определяться разностью стехиометрических коэффициентов $\Delta \nu$.

$$\Delta v = \sum_i (v_i)_{\text{прод}} - \sum_j (v_j)_{\text{исх}} \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta v RT \ln(P \cdot K_x) - RT \ln K_p \quad (2)$$

При $P_2 > P_1$

Если $\Delta v > 0$, реакция идет с увеличением числа молей, то при увеличении общего давления $\Delta G < 0$ равновесие смещается вправо в сторону процесса, идущего с уменьшением числа молей. При этом

изменяется значение константы скорости химической реакции.

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

$$w_j = k_0(1 - \theta) \exp\left(-\frac{E_a + \beta \Delta G}{RT}\right) \quad (3)$$

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

Для определения возможности протекания основных реакций процесса каталитического риформинга был выполнен термодинамический анализ: по справочным данным рассчитаны значения энергии Гиббса и константы равновесия (Таблица 3).

Таблица 3 – Термодинамические параметры реакций процесса риформинга (при температуре 753 К, P=1,6 МПа)

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

Модель реактора риформинга с неподвижным слоем катализатора представлена системой дифференциальных уравнений материального и теплового баланса:

$$\begin{cases} G_c \frac{\partial C_i}{\partial Z} + G_c \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^m a \cdot r_j \\ G_c \frac{\partial T}{\partial V} + G_c \frac{\partial T}{\partial Z} = \frac{1}{\rho \cdot C_p^{cm}} \sum_{j=1}^m k_j \cdot C_j \cdot \left(\frac{RT}{P} \right) \cdot \Delta H_j \end{cases} \quad (4)$$

Начальные условия:

при $z = 0$, $C_i = C_{i0}$, $T = T_{en}$

при $V = 0$, $T = T_{en}$, $C_i = C_{i0}$;

где G_c – расход газосырьевой смеси, м³/с; C_i – концентрация i -го компонента, моль/м³; Z – объем переработанного сырья, м³; V – объем реактора риформинга, м³; a – относительная активность катализатора; r_j – скорость протекания j -ой реакции, моль/м³·с; T – температура в реакторе, К; ρ – плотность, моль/м³; C_p^{cm} – удельная теплоемкость газовой смеси, кДж/моль·К; k_j – константа скорости j -й реакции, л/моль·с; G_c – расход газосырьевой смеси, м³/ч; ΔH_j – тепловой эффект j -й реакции, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 МПа·л/моль·К; P – давление, МПа. Проверка адекватности модели проверялась путем сравнения экспериментальных данных, полученных с установки риформинга и расчетных, полученных на математической модели (Таблица 4).

Таблица 4 – Оценка адекватности математической модели процесса риформинга экспериментальным данным

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

Расхождение расчетных и экспериментальных значений составляет менее 5%, что соизмеримо с погрешностью методов анализа. Данный факт позволяет использовать разработанную модель для проведения расчетных исследований выбора оптимальных технологических режимов в допустимых интервалах в условиях реального

технологического производства.

Четвёртая глава посвящена исследованию закономерностей влияния рабочего давления на протекание процесса каталитического риформинга бензинов. Величины большинства показателей закладываются при проектировании установок риформинга, и в процессе эксплуатации обычно меняется лишь температура и давление для компенсации потери активности катализатора со временем.

Проведён анализ эффективности снижения давления на промышленной установке каталитического риформинга бензинов Л-35-11/450К. Технологические параметры установки и характеристики катализаторов

приведены в Таблицах 1, 2. Состав углеводородного сырья, подаваемого на установку, изменяется в широких пределах (Таблица 5).

Таблица 5 – Состав углеводородного сырья процесса риформинга

Сырьё, №	Групповой состав, %мас.			
	Σ алканы	Σ изоалканы	Σ нафтенy	Σ арены
1	18,58	27,43	35,14	17,38
2	17,86	26,46	35,80	17,26
3	17,83	26,16	35,78	18,30
4	17,99	25,95	35,63	18,02
5	17,87	25,84	35,53	18,77
6	17,89	26,34	36,47	17,93
7	18,28	26,58	35,24	17,17

Тип сырья определяется через массовые соотношения Пар/(Нафт+Аром) и н-Пар/и-Пар:

$$\frac{\text{Пар}}{(\text{Нафт} + \text{Аром})} = \frac{\sum(n - \text{парафины} + i - \text{парафины})}{\sum(\text{нафтенy} + \text{ароматика})} \quad (5)$$

$$\frac{n - \text{Пар}}{i - \text{Пар}} = \frac{\sum n - \text{парафины}}{\sum i - \text{парафины}} \quad (6)$$

При одинаковом соотношении сумм групп углеводородов, показатели будут равны 1. Выражение 5 позволяет оценить преобладание либо парафиновой, либо нафтеновой углеводородной группы. Соответственно, чем меньше показатель Пар/(Нафт+Аром), тем больше преобладает в данном виде сырья нафтенowych углеводородных соединений. Второй показатель н-Пар/и-Пар определяет соотношение в сырье парафинов нормального и изомерного строения (Рисунок 3).

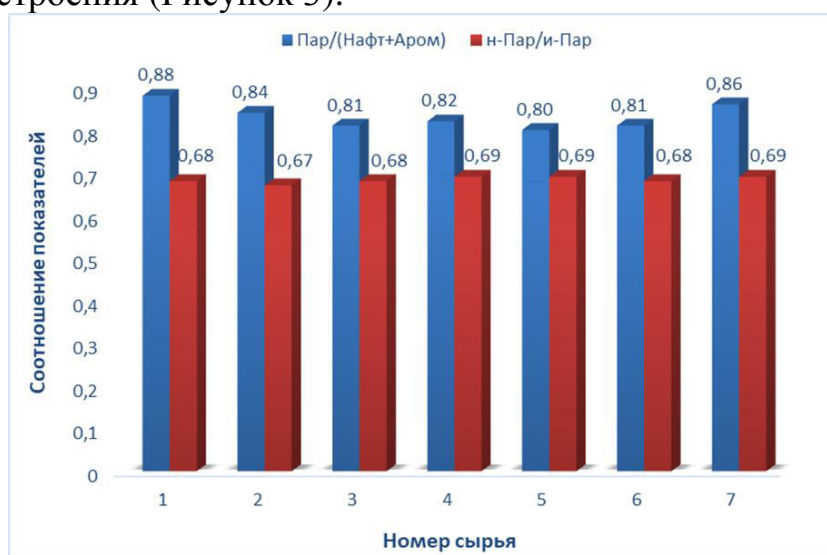


Рисунок 3 – Массовое соотношение компонентов в сырье установки риформинга

Оценка эффективности проводилась с использованием сырья, наиболее различного между собой по составу (Таблица 6).

Таблица 6 – Технологические условия и тип сырья

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

Таблица 7 – Исследование влияние состава сырья при разном давлении при работе на катализаторе PR-9

Параметр	Сырьё №1			Сырьё №3			Сырьё №7		
Давление, МПа	1,6	1,4	1,2	1,6	1,4	1,2	1,6	1,4	1,2
Выход водорода, %	1,79	1,83	1,91	1,78	1,85	1,93	1,74	1,81	1,89
Ароматика, %мас.	62,45	62,98	63,48	63,28	63,82	64,32	61,63	62,16	62,59
Октановое число (исследовательский метод)	91,8	92,1	92,4	94,0	94,3	94,5	93,5	93,8	94,0
Выход риформата, %мас.	86,31	86,78	87,26	86,70	87,15	87,61	86,52	86,98	87,50

Таблица 8 – Исследование влияние состава сырья при разном давлении при работе на катализаторе ПР-81

Параметр	Сырьё №1			Сырьё №3			Сырьё №7		
Давление, МПа	1,6	1,4	1,2	1,6	1,4	1,2	1,6	1,4	1,2
Выход водорода, %	1,91	1,94	2,02	1,84	2,00	2,09	1,73	2,07	2,15
Ароматика, %мас.	60,66	62,77	63,13	61,32	63,00	63,73	61,81	63,08	64,17
Октановое число (исследовательский метод)	92,3	92,7	92,9	94,1	94,3	94,5	93,2	93,6	93,8
Выход риформата, %мас.	89,18	89,84	89,92	89,50	90,35	90,19	89,89	90,95	90,53

Анализируя полученные на модели результаты (Таблица 7, 8), видно, что состав сырья имеет значительное влияние на процесс, в частности, на выход и качество.

Установлено, что снижение давления в диапазоне 1,6–1,2 МПа при температуре 478–482°С приводит к увеличению выхода катализата на 1–2 % мас., выхода ароматических углеводородов на 1–2 % мас. и повышению октановых чисел на 0,5–1,0 пунктов. Снижение давления способствует увеличению интенсивности протекания реакции ароматизации, и уменьшению скорости реакции гидрокрекинга, но не оказывает влияния на реакции изомеризации. Преобладание нафтеновых углеводородов в сырье способствует повышению октанового числа катализата на 1,5–2,0 пункта. В совокупности со стратегией снижения давления достигается увеличение выхода продукта с одновременным повышением октанового числа.

Поэтому, анализируя динамику изменения октанового числа (Таблица 7, 8) с понижением давления, можно проследить, что наиболее высокие значения достигаются при работе с Сырьём №3, содержащим больше нафтеновых углеводородов по сравнению с остальными – 0,81, и при работе на более низком давлении – 1,2 МПа. Более низкие октановые числа получаются при более парафинистом сырье с соотношением – 0,88. Сырьё №7 с соотношением Пар/(Нафт+Аром)=0,86 занимает промежуточную позицию между ними двумя. Аналогичная картина наблюдается и при выходе водорода и ароматики (Таблица 7, 8).

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

Вместе с тем, одновременно с увеличением степени ароматизации риформатов и селективности процесса снижение давления приводит к более быстрой дезактивации катализатора за счет усиления реакций коксообразования (Рисунок 4).

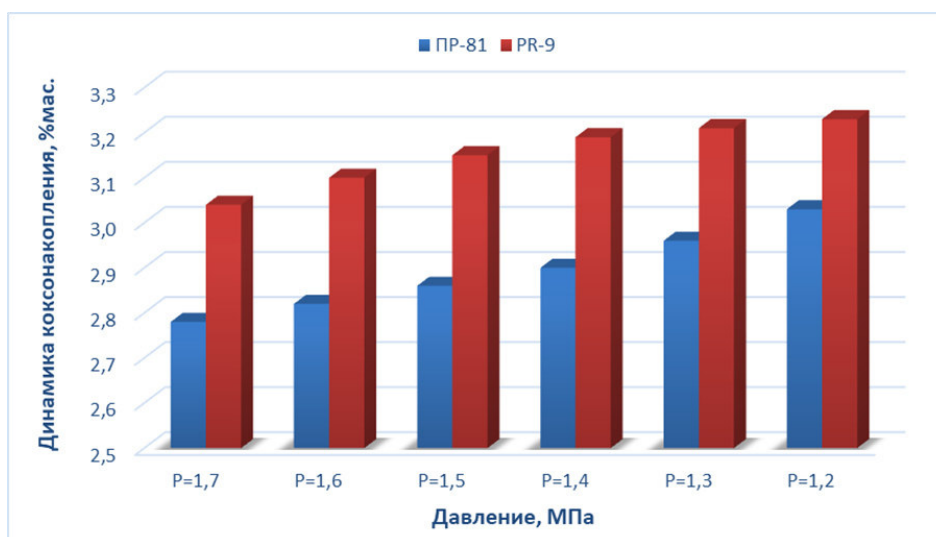


Рисунок 4 – Динамика коксонакопления для Pt-катализаторов при различном давлении

Установлено, что при одинаковых технологических условиях ведения процесса ($T=478^{\circ}\text{C}$, расходе сырья = $64,3 \text{ м}^3/\text{ч}$) и одинаковом сырье (Пар/(Нафт+Аром)=0,88, н-Пар/и-Пар=0,68) суммарное количество кокса равномерно увеличивается на 0,5–1,0 % мас. в зависимости от давления и типа катализатора (Рисунок 4). В конечном итоге, возрастание интенсивности реакции коксообразования приводит к более быстрой дезактивации катализатора, и сокращению его рабочего цикла (Рисунок 5).

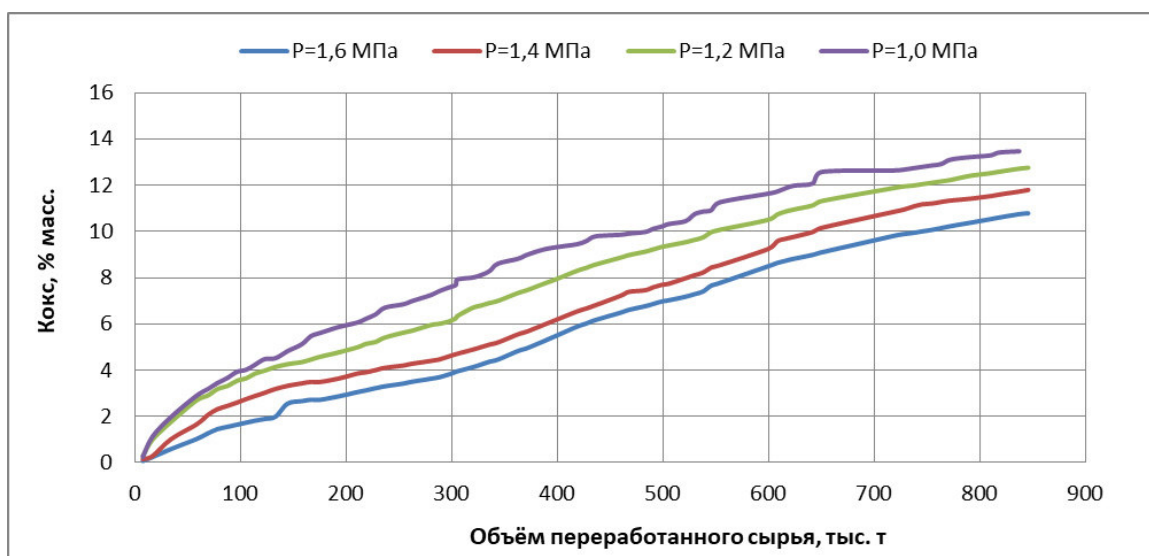


Рисунок 5 – Динамика коксонакопления для катализатора PR-9 при различном давлении

На Рисунке 5 изображена зависимость динамики коксонакопления катализатора от снижения рабочего давления, полученная с помощью математической модели. За основу для расчетов были взяты экспериментальные данные с установки Л-35-11/450К за отработанный 8 цикл, который длился 22 месяца при постоянной величине давления 1,6 МПа. Фактическая величина суммарного количества кокса на катализаторе составила 10,79 % мас. При снижении рабочего давления с 1,6 до 1,0 МПа с шагом в 0,2 МПа общее коксонакопление составило 11,80; 12,76 и 13,47 %мас. соответственно. Следовательно, расчетный рабочий цикл постепенно сокращается на 3, 5 и 7 месяцев.

Таким образом, снижение давления оказывает влияние не только на выход и состав продуктов каталитического риформинга, но и на скорость дезактивации катализатора, которая, в свою очередь, зависит от скорости его закоксовывания. В связи с чем возникает необходимость поиска оптимальных условий ведения процесса, при которых достигается максимальный выход продуктов заданного качества при условии, что коксообразование не лимитирует скорость протекающих реакций.

$$\omega = \frac{w \cdot \text{ОЧИ}}{100} \quad (7)$$

В качестве критерия оптимальности принято количество целевого продукта, выраженного в октанотоннах.

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

Ограничивающим условием, не позволяющим снижать давление до минимума, является скорость коксообразования, увеличивающаяся с понижением давления и тем самым сокращая межрегенерационный период платинового контакта. Решением данной оптимизационной задачи будет

поиск оптимального решения (оптимума), при котором будет достигнут максимальный выход продукта заданного качества, при этом не превысив значительным образом скорость коксообразования, приводящую к быстрой дезактивации Pt-катализатора (Рисунок 6).

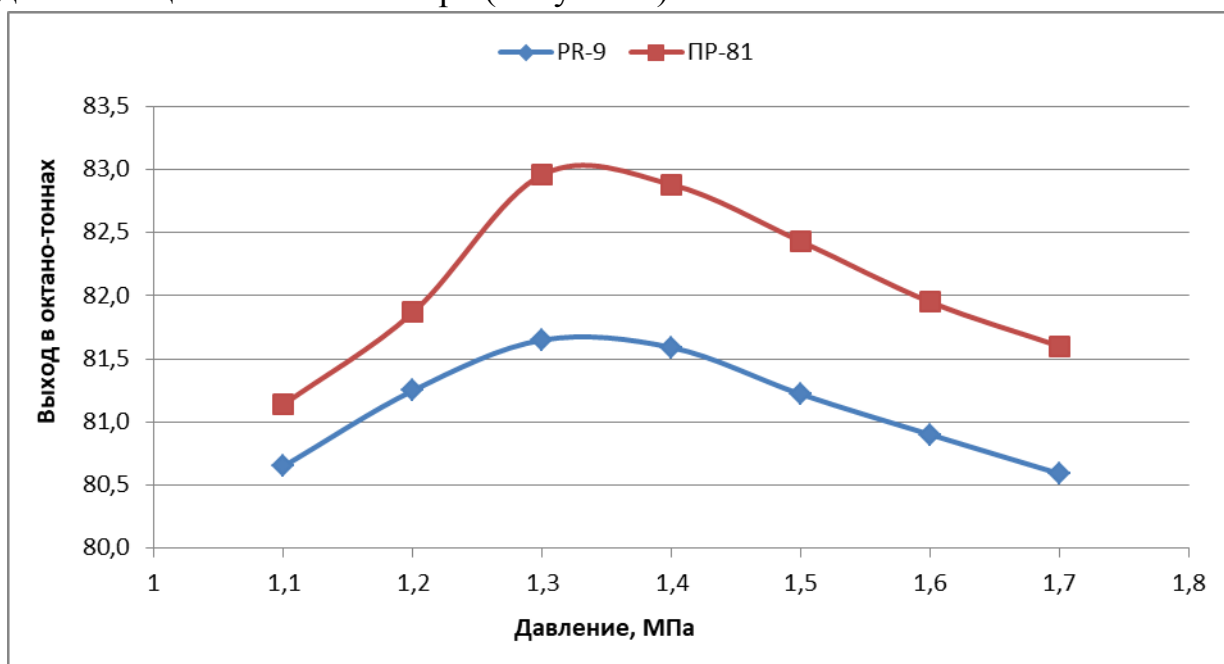


Рисунок 6 – Зависимость выхода октанотонна при различном давлении

На Рисунке 6 видно, что оптимальная эффективность процесса каталитического риформинга в условиях снижения рабочего давления достигается при $T=480-481^{\circ}\text{C}$, расход сырья = $67-68 \text{ м}^3/\text{ч}$, и сырье с преобладающим содержанием нафтенных (Пар/(Нафт+Аром)= $0,81-0,84$, н-Пар/и-Пар= $0,68$). Диапазон оптимального давления, при котором скорость коксонакопления не будет в значительной мере ограничивать скорости протекающих реакций, составляет $1,5-1,2 \text{ МПа}$.

В пятой главе рассмотрены высокостабильные полиметаллические катализаторы, специально разработанные для эксплуатации в условиях низкого и среднего давления и обеспечивающие высокий выход продукта с заданным октановым числом в течение всего межрегенерационного периода. С применением математической модели проведена сравнительная оценка эффективности работы зарубежного и отечественного катализатора, загруженных на установке каталитического риформинга полурегенеративного типа.

$$\Delta = \frac{\sum_{i=1}^n [A_{\text{тек}}^i - A_{\text{опт}}^i]}{\Delta_{\text{max}}} \quad (8)$$

Единый критерий эффективности, определяющий скорость коксообразования и селективность при заданном технологическом режиме, рассчитывается по формуле 8.

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

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

Таблица 9 – Оценка потенциала катализатора риформинга R-98 в шестом сырьевом цикле

Номер эксперимента	Активность катализатора, отн.ед.		Выход риформата, % масс.		Критерий эффективности, Δ
	Текущая	Оптимальная	Текущий	Оптимальный	
1	0,76	0,86	81,64	83,97	0,71
2	0,78	0,84	81,69	84,50	0,43
3	0,80	0,81	81,44	85,10	0,29
4	0,81	0,82	81,66	83,32	0,07
5	0,81	0,83	81,97	84,96	0,14
6	0,79	0,85	82,12	85,10	0,43
7	0,81	0,90	82,52	84,77	0,64
8	0,82	0,89	81,93	84,87	0,50

Из Таблиц 9, 10 прослеживается отклонение текущего режима от оптимального, которое сказывается на таких показателях, как выход продукта и динамика коксонакопления (Рисунок 7). Селективность процесса при текущей активности для катализатора РБ-33У/РБ-44У марки Ш превышает селективность при оптимальной. Выход продукта достигает 91 % мас., а отклонение в первом цикле от оптимального режима составляет 0,3 % мас., а во втором – примерно 1,0 % мас.

Таблица 10 – Оценка потенциала катализатора риформинга РБ-33У/РБ-44У марки Ш во втором сырьевом цикле

Номер эксперимента	Активность катализатора, отн.ед.		Выход продукта, % масс.		Критерий эффективности, Δ
	Текущая	Оптимальная	Текущий	Оптимальный	
1	1,05	1,21	91,14	90,16	1,00
2	1,17	1,20	89,68	89,43	0,19
3	1,20	1,22	89,87	89,76	0,13
4	1,20	1,23	89,99	89,78	0,19
5	1,18	1,23	90,25	89,94	0,31
6	1,16	1,20	90,2	89,91	0,25
7	1,19	1,24	90,64	90,25	0,31
8	1,02	1,16	90,54	89,66	0,88

Из Рисунка 7 видно, что в обоих циклах количество кокса на поверхности катализатора при текущей активности меньше, чем при работе на оптимальной. Так в первом цикле количество накопившегося кокса на поверхности катализатора составило 5,28 % мас., во втором – 7,95 % мас. Максимальное отклонение от оптимального режима в первом цикле составило 0,48 % мас., во втором – 1,7 % мас.

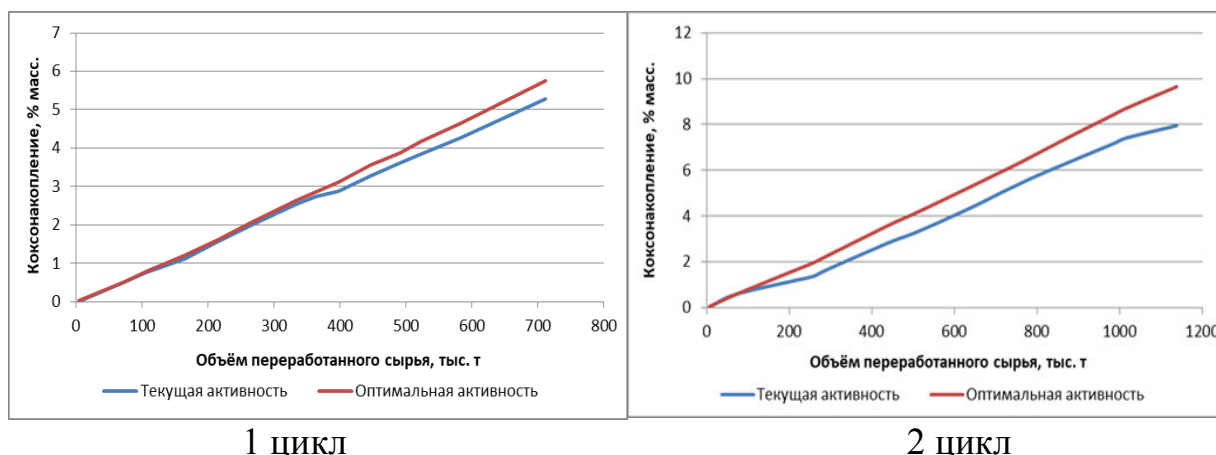


Рисунок 7 – Коксонакопление на поверхности катализатора в разных сырьевых циклах РБ-33У/РБ-44У марки Ш

Завершающим этапом исследований для данной главы является исследование влияния состава сырья на выход и качество получаемого продукта (Таблица 11, Рисунок 8).

Таблица 11 – Состав углеводородного сырья процесса риформинга

Сырьё, №	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10
∑ n-парафины	22,21	21,67	21,48	21,68	21,53	21,86	21,93	21,5	22,12	22,83
∑ i-парафины	21,18	21,34	20,32	20,89	20,87	21,19	21,11	21,54	21,44	20,81
∑ нафтены	44,74	45,60	46,59	46,01	46,24	45,82	45,02	44,93	44,24	40,96
∑ ароматика	11,14	10,50	11,58	10,81	10,72	11,04	11,01	11,83	11,21	11,40

Анализируя результаты расчёта, можно проследить, что максимальное октановое число наблюдается при использовании Сырья №3, содержащем наибольшее количество нафтенов в сравнении с остальными. При постепенном снижении доли нафтеновых углеводородов по сравнению с парафиновыми, октановое число уменьшается (Таблица 11, Рисунок 8).

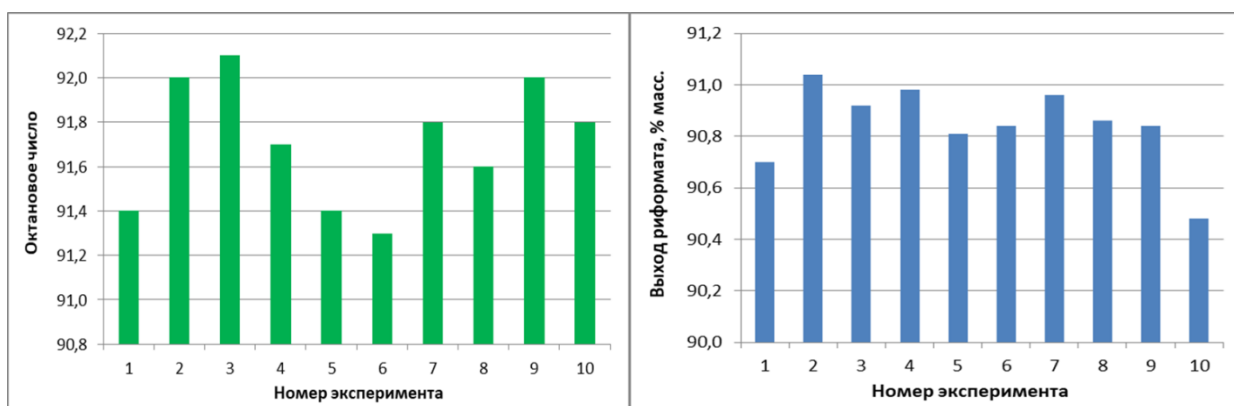


Рисунок 8 – Зависимость октанового числа и выхода риформата от состава сырья при работе на катализаторе РБ-33У/РБ-44У марки Ш

Варьирование составом отражается и на выходе продукта (Рисунок 8). Он изменяется как в большую, так и в меньшую сторону, достигая максимума при работе на Сырье №2, а минимума – при Сырье №10. Можно отметить, что в Сырье №10 соотношение Пар/(Нафт+Аром) равно 0,83, что является наибольшим среди остальных, что, в свою очередь, означает, что данный тип сырья наиболее парафинистый из всех. В целом, не смотря на изменение состава сырья, выход продукта остаётся на довольно высоком уровне, не менее 90%мас.

В заключении подведены итоги выполненного исследования, изложены рекомендации по совершенствованию процесса каталитического риформинга.

Выводы

1. Снижение рабочего давления в реакторах риформинга способствует протеканию целевых реакций дегидрирования нафтенов и дегидроциклизации парафинов, в результате чего увеличивается селективность процесса и выход ароматических углеводородов. Увеличение выхода ароматических углеводородов в свою очередь приводит к росту октанового числа катализата и выхода водорода. Снижение давления с 1,6 до 1,2 МПа и температуре 478–482°C ведёт к росту выхода ароматики на 1–2 % мас. в зависимости от типа катализатора и сырья. Преобладание нафтенных углеводородов в сырье способствует повышению октанового числа катализата на 1,5–2,0 пункта.
2. Работа на пониженном давлении ограничена требованиями стабильности работы катализатора. При снижении давления с 1,7 до 1,2 МПа скорость дезактивации катализатора возрастает на 0,5–1,0 % мас. в зависимости от типа катализатора. Дальнейшее снижение давления неэкономично вследствие быстрого закоксовывания катализатора, что приводит к необходимости сокращения межрегенерационного периода и выполнения более частых регенераций катализатора.
3. Диапазон оптимального давления определяется выходом риформата и скоростью коксонакопления. Для сбалансированного платино-

рениевого катализатора диапазон оптимального давления, при котором скорость коксонакопления не будет в значительной мере ограничивать скорости протекающих реакций, составляет 1,5–1,2 МПа. Оптимальная эффективность процесса в указанном диапазоне рабочего давления достигается при $T=480\text{--}481^\circ\text{C}$, расходе сырья = 67–68 м³/ч, и сырье с преобладающим содержанием нафтен (Пар/(Нафт+Аром)=0,81–0,84, н-Пар/и-Пар=0,68).

4. Совершенствование каталитического риформинга бензинов путём ведения процесса в условиях оптимальной активности катализатора позволяет снизить коксообразование и увеличить выход риформата на 2–3 % мас. Состав углеводородного сырья при этом играет определяющую роль. При оптимальных параметрах работы установки при использовании сырья с содержанием в составе большего количества ароматических и нафтенных углеводородов выход увеличивается на 2–3 % мас.
5. Возможность получения высокого выхода продукта заданного качества, избегая повышенного коксообразования, определяется не только технологическими режимами работы установки, но и выбором подходящего Pt-катализатора. Моделирование замены зарубежного платино-рениевого контакта на катализатор ПР-81 показало, что средний выход увеличивается на 3 % мас., а суммарное количество кокса при этом ниже на 1,0–1,5 % мас.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК):

1. Пчелинцева (Якупова), И.В. Повышение ресурсоэффективности процесса каталитического риформинга бензинов методом математического моделирования / Э.Д. Иванчина, Е.С. Шарова, И.В. Якупова // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2014 – Т.57 – №11 – С.87–89.
2. Пчелинцева (Якупова), И.В. Анализ эффективности снижения давления на установке риформинга методом математического моделирования / И.В. Пчелинцева, Э.Д. Иванчина, Е.С. Чернякова // Мир нефтепродуктов. – 2018 – №4 – С.24–28.
3. Кокшаров, А.Г. Интенсификация процесса регенерации катализаторов риформинга в реакторах со стационарным и движущимся слоем / Э.Д. Иванчина, Е.С. Чернякова, А.Г. Кокшаров, С.А. Фалеев, В.А. Чузлов, И.В. Пчелинцева // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2018 – №5 – С.6–10.

Статьи в зарубежных изданиях, индексируемых базами Scopus, Web of Science:

4. Yakupova, I.V. Computer modelling system application for catalytic reforming unit work optimisation / E.D. Ivanchina, E.S. Chernyakova, A.A. Syskina, I.V. Yakupova // Procedia Chemistry. – 2014 – V.10. – P.192–196.
5. Yakupova, I.V. Mathematical modelling method application for optimisation of catalytic reforming process / E.D. Ivanchina, E.S. Chernyakova, I.V. Yakupova // Procedia Chemistry. – 2014 – V.10. – P.197–202.

6. Yakupova, I.V. Heavy naphtha fractions 85-155°C recycling in the catalytic reforming industrial unit / E.S. Chernyakova, A.G. Koksharov, E.D. Ivanchina, I.V. Yakupova // *Procedia Chemistry*. – 2015 – V.15. – P.378–383.
7. Yakupova, I.V. Performance prediction of the catalyst PR-81 at the production unit using mathematical modeling method / I.V. Yakupova, E.S. Chernyakova, E.D. Ivanchina, A.S. Beliy, M.D. Smolikov // *Procedia Engineering*. – 2015 – V.113. – P.51–56.
8. Chernyakova, E.S. Coke formation reduction in the catalytic reforming reactors at the optimal catalyst activity / E.S. Chernyakova, E.D. Ivanchina, I.V. Yakupova, M.V. Vinidiktova, G.Z. Seytenova // *Petroleum and Coal*. – 2016 – V.58 – №7 – P.746–752.
9. Chernyakova, E.S. Bifunctional Pt-Re reforming catalysts properties modelling / A.G. Koksharov, S.A. Faleev, E.S. Chernyakova, E.D. Ivanchina, I.V. Yakupova, V.A. Chuzlov // *Petroleum and Coal*. – 2016 – V.58 – №7 – P.726-731.

Другие публикации:

10. Yakupova, I.V. Optimisation of operating conditions of catalytic reforming catalyst in industrial reactors by method of mathematical modelling / E.D. Ivanchina, E.S. Sharova, I.V. Yakupova // *XXI International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR 21) : abstracts* / Delft University of Technology, TU Delft Process Technology Institute, The Netherlands; ed.: A.S.Noskov, Delft, September 22-25, 2014. – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2014 – P.334-335 – CD.
11. Якупова, И.В. Анализ эффективности снижения давления на установке каталитического риформинга методом математического моделирования / И.В. Якупова, Э.Д. Иванчина, Е.С. Чернякова (Шарова) // *Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 6-й Международной научно-технической конференции, Омск, 25-30 Апреля 2016*. – Омск: ОмГТУ, 2016 – С.43.
12. Yakupova, I.V. The reactor pressure effect on the reforming catalyst lifetime / I.V. Yakupova, M.D. Kirillova, E.S. Chernyakova, E.D. Ivanchina // *Catalytic Hydroprocessing in Oil Refining (STS 2016): II Scientific-Technological Symposium: abstracts*, Belgrad, April 17-23, 2016. – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2016 – P.165-166.
13. Yakupova, I.V. Calculation of PR-9 catalyst characteristics under reduced pressure in the reforming unit industrial reactor / I.V. Yakupova, E.S. Chernyakova, E.D. Ivanchina // *XXII International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-22): Abstracts*, London, September 19-23, 2016. – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2016 – P.354–355 – CD.