

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

На правах рукописи

КОКШАРОВ АНТОН ГЕОРГИЕВИЧ

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ РИФОРМИНГА
БЕНЗИНОВ ПУТЕМ СНИЖЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ПРОЦЕССА
КОКСООБРАЗОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ
МОДЕЛИ

2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент

Е.Н. Ивашкина

Томск – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА	12
1.1 Развитие процесса каталитического риформинга в отечественной нефтепереработке	12
1.2 Оптимизация состава сырья поступающего на риформинг	16
1.3 Варианты промышленной реализации каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора.....	20
1.3.1 Процесс платформинга фирмы UOP (ЮОП).....	22
1.3.2 Процесс октонайзинга фирмы Axens (Аксенс).....	27
1.3.3 Процесс дуалформинга фирмы Axens (Аксенс)	30
1.3.4 Процесс CycleX фирмы UOP (ЮОП)	32
1.4 Обзор рынка катализаторов	34
1.5 Выводы по главе 1. Постановка задачи исследования.....	46
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ	49
2.1 Характеристика установки каталитического риформинга Л-35-11/600 со стационарным слоем катализатора.....	50
2.2 Характеристика установки каталитического риформинга Л-35-11/1000 с непрерывной регенерацией катализатора.....	63
2.3 Метод математического моделирования	71
2.4 Квантово-химический метод расчета термодинамических параметров	74
2.5 Физико-химические методы исследования характеристик нефтяных фракций	76

2.6 Выводы по главе 2.....	77
ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИНАМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПОДАЧИ ВОДЫ НА РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА	78
3.1 Методика расчета водно-хлорного баланса согласно руководству по катализаторам серии RG фирмы Axens (Аксенс)	78
3.2 Методика расчета водно-хлорного баланса с учетом реакции гидрирования аморфного кокса.....	85
3.3 Изменение динамики коксообразования в условиях оптимальной подачи воды в реакторный блок	89
ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ В РЕАКТОРАХ СО СТАЦИОНАРНЫМ И ДВИЖУЩИМСЯ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА.....	96
4.1 Механизм протекания реакций окисления кокса на поверхности катализатора.....	97
4.2 Основы процесса выжига кокса с поверхности катализаторов.....	100
4.3 Применение программного модуля для расчета процесса регенерации.	104
4.4 Определение области протекания процесса выжига кокса на примере установки Л-35-11/600.....	107
4.4.1 Кинетическая область протекания процесса	107
4.4.2 Расчет скорости внешней диффузии	113
4.4.3 Расчет скорости внутренней диффузии.....	118
4.5. Выбор оптимального использования компрессорного оборудования при регенерации катализатора на установке Л-35-11/600	120
4.6. Расчет режима регенерации и оптимизация конструкции регенератора установки Л-35-11/1000 после замены катализатора	126
4.6.1 Расчет зоны выжига.....	128

4.6.2 Расчет зоны оксихлорирования	134
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	139
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	141
Приложение А	154
Приложение Б	160
Приложение В.....	162

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Дезактивация катализаторов является главной проблемой энерго- и ресурсосбережения в промышленной химии. Полностью предотвратить дезактивацию катализаторов невозможно, также, как и протекание в процессах каталитической переработки нефтяного сырья побочных реакций, но необходимо проводить систематические исследования процесса дезактивации с применением методов математического моделирования. Быстрая и необратимая дезактивация катализаторов риформинга приводит к существенному росту затрат. При этом математические модели, разработанные на основе данных, полученных в лабораторных условиях, для интенсификации и прогнозирования нефтехимических процессов предложено использовать на промышленных установках с учётом специфики технологии данного процесса, конструкции реактора, разнообразия используемого сырья. Исследования, проведенные в данном направлении в рамках научной школы по математическому моделированию многокомпонентных каталитических процессов на физико-химической основе Томского политехнического университета, показали, что одним из главных условий оптимального использования бифункциональных катализаторов процесса риформинга является сбалансированность их металлической и кислотной активности (диссертация Фалеева С.А.). Также установлено, что процесс формирования активных Pt-центров катализаторов риформинга в аппаратах циркуляционного контура регенерации протекает через стадию превращения хлористого водорода в хлор (HCl/Cl_2) в процессе оксихлорирования (диссертация Занина И.К.). В то же время было показано (диссертация Молотова К.В.), что реконструкция установок большой единичной мощности в масштабах промышленного производства и перевод их на работу с непрерывной регенерацией катализатора является неэффективным решением, из-за их удельного объема в прибыли предприятия. Вместе с тем, до сих пор не была решена актуальная научная задача, связанная с повышением эффективности

технологии каталитического риформинга бензинов в циркуляционном контуре реактор-регенератор на основе установленных закономерностей взаимосвязи явлений, протекающих в аппаратах на стадии химического реагирования и регенерации.

Работа выполнялась в рамках государственного задания Министерства образования и науки по теме «Создание ресурсоэффективных технологий производства моторных топлив методом математического моделирования» (2014–2016 гг., № 1.1404.2014), а также хоздоговорных НИР с ООО «Киришнефтеоргсинтез», ООО «РН – Комсомольский НПЗ», АО «Газпромнефть – ОНПЗ», грантов Президента РФ (НШ-422.2014.8, НШ-7581.2016.8), гранта РФФИ (2011 г. ГР № 1-07-98001-р_сибирь_a) по теме «Методы прогнозирования ресурсоэффективности нефтехимических процессов в сложных технологических условиях».

Объект исследования: реакторы и контуры регенерации процесса каталитического риформинга бензинов, процессы химического превращения углеводородов бензиновой фракции в реакторах риформинга на бифункциональных катализаторах и удаления коксогенных структур в регенераторе, реализованные в различных технологических вариантах и протекающие в нестационарных условиях.

Предмет исследования: физико-химические закономерности процессов превращения углеводородов в реакторах риформинга бензинов, закономерности дезактивации Pt-Re и Pt-Sn катализаторов на установках со стационарным и движущимся слоем.

Степень разработанности темы

Исследования процессов каталитического риформинга бензиновых фракций ведутся научными коллективами ОАО «ВНИПИнефть», г. Москва (В.М. Капустин, И.Е. Кузора и др.), ОАО «ВНИИ НП», г. Москва (В.А. Хавкин и др.), ИК СО РАН (А.С. Носков, Загоруйко А.Н. и др.), ЦНХТ ИК СО РАН (А.С. Белый, М.Д. Смоликов, Д.И. Кирьянов и др.).

Перспективными являются исследования с целью разработки более эффективных катализаторов, оптимизации режимов эксплуатации и регенерации, а также исследования влияния технологических условий и конструкций аппаратов на выход и состав продукта в промышленных и лабораторных условиях. Недостаточно изученными являются термодинамические и кинетические закономерности процессов превращения углеводородов в реакторе и регенераторе (горение кокса, оксихлорирование).

Цель диссертационной работы

заключается в повышении эффективности технологии риформинга со стационарным и движущимся слоем катализатора за счет снижения коксообразования на поверхности гетерогенных катализаторов путем непрерывной подачи воды и хлороводорода в реакторы и оптимизации конструкции и режима работы вспомогательного оборудования процесса регенерации на основе установленных физико-химических закономерностей превращения кокса.

При достижении поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование процессов каталитического риформинга и регенерации Pt-Re и Pt-Sn катализаторов на установках со стационарным и движущимся слоем.
2. Определение факторов, влияющих на скорость дезактивации катализаторов в течение рабочего цикла.
3. Установление физико-химических закономерностей окисления кокса водой и формирования активных центров на поверхности катализатора в процессе хлорирования на основе результатов опытно-промышленных испытаний установки риформинга.
4. Разработка математического описания процессов горения кокса и оксихлорирования Pt-Sn и Pt-Re катализаторов риформинга. Анализ (с использованием моделей) режимов регенерации катализаторов риформинга с выдачей практических рекомендаций по оптимизации технологического процесса.
5. Разработка технических решений по модернизации реакторного блока установки риформинга с движущимся слоем катализатора в части реконструкции

технологического контура для осуществления окислительной регенерации и оксихлорирования.

Научная новизна

1. Установлено, что образующийся кокс, дезактивирующий Pt-Re и Pt-Sn катализаторы риформинга бензинов, имеет аморфную природу и участвует в реакциях окисления и гидрирования при добавлении H_2O и H_2 в реакционную зону. Регулирование скоростей реакций окисления и гидрирования позволяет замедлить дезактивацию катализаторов, увеличить длительность сырьевого цикла, снизить кратность циркуляции катализатора в условиях сбалансированности кислотной и металлической активности. Концентрация хлорорганических соединений и расход воды, обеспечивающие сохранение сбалансированной кислотной и металлической активности катализатора по мере накопления кокса, изменяются в интервале 1,0-1,8 ppm и 0,30-0,55 л/ч соответственно.

2. Установлено, что размер зоны оксихлорирования в регенераторе, обеспечивающий полное восстановление дисперсности активной поверхности катализатора, напрямую зависит от количества накопленного кокса. При полном восстановлении активной поверхности в процессе оксихлорирования, селективность регенерированного катализатора позволяет достичь выхода высокооктанового риформата 89,0-90,0% масс. При неполном восстановлении активной поверхности катализатора выход целевого продукта не превышает 88,0% масс.

3. Установлено, что скорость подачи воздуха в реакционную зону при выжиге определяется концентрацией и углеродным числом кокса (отношение углерод/водород). При концентрации кокса на катализаторе 2,2 и 4,1% масс. и отношении углерод/водород 1,47 и 1,55 соответственно, расход кислорода поступающего в зону выжига изменяется с 58,2 кг/ч до 108,4 кг/ч.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении необходимых условий протекания процессов восстановления активности дезактивированных алюмоплатиновых катализаторов риформинга, определении

оптимальных технологических условий проведения процесса по подаче воды и хлорорганических соединений в реакционную зону с применением метода математического моделирования и оптимизации аппаратного оформления контура регенерации.

Практическая значимость работы

Реализована методика сохранения оптимального водно-хлорного баланса в процессе каталитического риформинга с учетом реакции окисления аморфного кокса. Внедрение методики на производстве обеспечило возможность обработки экспериментальных данных с действующих установок каталитического риформинга и выдачи практически значимых рекомендаций по оптимизации параметров технологического режима процесса (температура, расход воды, концентрация хлорорганического соединения на катализаторе) для обеспечения оптимального водно-хлорного баланса.

Решена технологическая задача по уменьшению массы кокса, отлагающегося на катализаторе риформинга в процессе его эксплуатации, на 7% масс. Разработанные математические модели используются в учебном процессе студентами и аспирантами Национального исследовательского Томского политехнического университета и Павлодарского государственного университета имени С. Торайгырова (г. Павлодар, Казахстан). На основе данных моделей разработан тренажер для операторов технологических установок риформинга ООО «КИНЕФ» и АО «Газпромнефть – ОНПЗ» (свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2016610114, № 2015662756).

Впервые показана возможность минимизации энергетических затрат за счет выбора режима компрессорного оборудования в зависимости от объема и углеводородного состава переработанного сырья.

Методология и методы диссертационного исследования

Построение прогностических моделей выполнено на основе методологии научной школы проф. Кравцова А.В. и проф. Иванчиной Э.Д. по математическому моделированию многокомпонентных каталитических процессов на физико-химической основе. В работе использованы экспериментальные

методы определения детального углеводородного состава бензиновых фракций сырья и продуктов риформинга: метод газовой хроматографии высокого разрешения (с использованием хроматографа Хроматэк Кристалл-5000.1). Численные методы исследования сложных сопряженных химико-технологических процессов выполнены с использованием метода конечных разностей для решения систем дифференциальных уравнений в частных производных, метода многокритериальной Парето-оптимизации. Исследования выполнены с использованием стратегии системного анализа для изучения сложного многостадийного химико-технологического процесса каталитического риформинга, включающего стадии каталитического превращения, окислительной регенерации и оксихлорирования и определением связей между ними.

Положения, выносимые на защиту

1. Положение об аморфной природе образующегося кокса, дезактивирующего Pt-Re и Pt-Sn катализаторы риформинга, и его участия в реакциях окисления и гидрирования при добавлении H_2O и H_2 в реакционную среду.
2. Положение о взаимосвязи расхода газов регенерации в реакционную зону при выжиге кокса с его концентрацией и углеродным числом (отношение углерод/водород), представленное в виде математической зависимости.
3. Положение о взаимосвязи длительности рабочего цикла в реакторах с движущимся слоем катализатора и периода восстановления активной поверхности в зоне оксихлорирования.

Личный вклад состоит в определении термодинамических параметров реакций окисления кокса водой, а также реакций, протекающих в процессе регенерации Pt-катализаторов риформинга, с применением математических моделей процессов каталитического риформинга бензинов в реакторах со стационарным и движущимся слоем катализатора. Выданы практически значимые рекомендации по оптимизации параметров технологического режима каталитического риформинга, а также отдельных стадий химического

превращения и регенерации, сформулированы основные положения и выводы диссертационной работы.

Результаты исследований являются оригинальными и получены лично автором или при его непосредственном участии.

Апробация работы

Результаты исследований, проведенных в рамках диссертационной работы, представлены и обсуждены на научно-технических конференциях всероссийского и международного уровней: на Всероссийском конкурсе «Новая идея» на лучшую научно-техническую разработку среди молодежи предприятий и организаций топливно-энергетического комплекса, г. Москва, ФГАОУ ДПО "ИПК ТЭК", 6-9 декабря 2016 г.; На 5-й Международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства», г. Омск, ОмГТУ, 25-30 апреля 2015; на XXII Международной конференции по химическим реакторам «ХИМПЕАКТОР-22» 19-23 сентября 2016 года, на XXIV Международной конференции по химическим реакторам «ХИМПЕАКТОР-24» 12-17 сентября 2021 года.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 6 статей в журналах из списка ВАК, 2 статьи в зарубежных изданиях, индексируемых базами Scopus, Web of Science, получены свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы. Диссертация изложена на 163 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок, 30 таблиц, библиография включает 111 наименований.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

1.1 Развитие процесса каталитического риформинга в отечественной нефтепереработке

Нефтеперерабатывающая отрасль Российской Федерации занимает второе место по мощностям первичной переработки сырой нефти, а также находится на третьем месте по мощности одного из основных процессов вторичной переработки – каталитического риформинга [1, 2]. Стоит учесть тот факт, что доля данного процесса вторичной переработки составляет всего 11% от общего объема первичной переработки Российской Федерации и поэтому показателю значительно отстает от ведущих нефтеперерабатывающих стран мира.

Увеличение объема продукции, получаемой на установках каталитического риформинга должно происходить за счет соответствующего количества бензиновой фракции, получаемой из перерабатываемой нефти, а не за счет роста производственных мощностей установок данного процесса. Доля прямогонных бензинов в нефтеперерабатывающей отрасли Российской Федерации, составляющая 10-15%, говорит о том, что строительство новых установок каталитического риформинга имеет необходимость только для небольшого количества нефтеперерабатывающих производств, в таких городах как: Туапсе, Нижнекамск, Новокуйбышевск. Остальные крупные нефтеперерабатывающие предприятия Российской Федерации имеют достаточные ресурс и производственные мощности процесса каталитического риформинга.

Достаточные мощности процесса не говорят о том, что технологически устаревшие и материально изношенные установки каталитического риформинга не должны быть модернизированы. Целесообразно данные установки реконструировать под один из самых перспективных процессов вторичной

переработки – изомеризацию легких фракций (в качестве сырья используется пентан-гексановая фракция и н-бутан) [3]. Несмотря на то, что в виду недоработки технологических схем разделения поступающей на предприятия нефти, данное решение не может быть реализовано в кратчайшей перспективе, это бы позволило в будущем избежать ситуаций, когда установки риформинга на большинстве заводов сильно недозагружены по сырью или находятся на технологическом простое. Также, чтобы избежать недозагруженности или простоя установок, целесообразно использовать в качестве сырья процесса бензины вторичной перегонки, что должно сопровождаться предварительной подготовкой.

На данный момент в отечественной нефтепереработке осуществляют свою деятельность около 27 относительно крупных НПЗ и 200 мини-НПЗ (МНПЗ). Небольшое количество газоперерабатывающих заводов (ГПЗ) также осуществляют переработку конденсата (жидких фракций). В 2010 г. около 86% (216 млн. т/г) от всей первичной переработки жидких углеводородов осуществлялось на нефтеперерабатывающих заводах, которые входят в состав 8 крупных вертикально-интегрированных нефтегазовых компаний (ВИНК), что говорит о высокой концентрации нефтеперерабатывающего производства. Лидерами в данной отрасли, безусловно, являются такие крупные компании как: "НК ЛУКОЙЛ", "ТНК-ВР", "Газпром-нефть", "НК "Роснефть", при этом они владеют или планируют покупку и строительство нефтеперерабатывающих заводов за рубежом (Румыния, Болгария, Сербия, Китай) [4].

С другой стороны, в 2010 г. объем первичной переработки нефти более мелкими компаниями и мини-НПЗ составил относительно ВИНКов довольно незначительную величину - 26 млн. т/г (около 10,4% от всего общероссийского объема) и 7,3 млн. т/г (2,6%) соответственно, а показатели загрузки установок первичной переработки нефти 94,9 и 72% соответственно [5].

На 2015 год объемная доля произведенного дизельного топлива в структуре производства нефтяных топлив нашей страны составила примерно 37,5 % (70 млн. т/г), мазута - 37,5 % (70 млн. т/г), товарного бензина - 20% (36 млн.

т/г), остальных нефтепродуктов (авиационного бензина, авиационного керосина и масел) - около 5,0%.

За последующие 5 лет (2016–2021 гг.) номенклатура и качество произведенной отечественными НПЗ продукции практически не изменялось, и довольно серьезно отстало от мирового уровня. Производство средних и тяжелых фракций, это, прежде всего дизельное топливо и мазут, в структуре выпускаемых в Российской Федерации нефтепродуктов продолжает оставаться на ведущих ролях. Объем выработки топочного мазута в отечественной нефтепереработке практически в несколько раз превышает аналогичные мировые показатели.

Мировые тенденции развития рациональной и эффективной переработки нефтяного сырья во многом отличаются от состояния российской нефтепереработки [6]. Имеющееся отставание отечественной нефтепереработки от мирового уровня объясняется следующими факторами:

- недостаточной глубиной переработки нефтяного сырья и качеством производимых товарных продуктов [7];
- постепенным старением и изнашиванием технологического оборудования, применяемого российскими НПЗ, и как следствие крайней необходимостью его модернизации из-за низкой доли вторичных процессов [8];
- неудачным географическим расположением по регионам России нефтеперерабатывающих предприятий данной отрасли, в связи с этим большой удаленностью заводов от места сбыта нефтепродуктов;
- имеющейся тенденцией поставки мазута и дизельного топлива в качестве сырья на ряд зарубежных предприятий для последующей углубленной переработки. Данный факт позиционирует отечественную нефтепереработку как мирового поставщика полуфабрикатов;
- ограничением по транспортировке производимых нефтепродуктов по морским путям;
- экспортные пошлины, вводимые государством на светлые нефтепродукты. Данные ограничения не являются стимулом, прежде всего экономическим, для увеличения доли использования качественного топлива

потребителями на внутреннем рынке и реконструкции нефтеперерабатывающих производств.

- затяжной разработкой и применением законодательных мер способствующих повышению качества отечественного автопарка и, как следствие, дополнительных стимулов для увеличения спроса на качественные нефтепродукты.

Большая часть российских нефтеперерабатывающих заводов характеризуется:

- предельной степенью износа основных фондов (около 80 %) [9];
- малым количеством деструктивных, вторичных процессов в технологической схеме переработки углеводородного сырья (каталитический крекинг, гидрокрекинг, коксование нефтяных остатков);
- применением устаревших, несовершенных, экономически и энергетически неэффективных технологий;
- невысокими показателями конверсии углеводородного сырья в более ценные товарные продукты. Глубина переработки нефти на российских нефтеперерабатывающих заводах в среднем составляет около 70 %.

Подводя итоги можно сделать вывод, что отечественная переработка уступает мировой, технологическое отставание может исчисляться десятком лет [10]. Самым логичным и верным решением представленных выше проблем нефтеперерабатывающей отрасли Российской Федерации является строительство абсолютно новых высокотехнологических, а также модернизация устаревших установок вторичной переработки.

Далее в работе будут обозначены и проработаны пути возможной реконструкции установок одного из самых часто встречающихся процессов переработки тяжелой нефтяной фракции на отечественных НПЗ – процесса каталитического риформинга.

Основными этапами модернизации процесса являются: реконструкция установок с использованием современных технологий, использование катализаторов последнего поколения и оптимизация поступающего для

переработки сырья, путем подбора оптимального фракционного состава.

1.2 Оптимизация состава сырья поступающего на риформинг

В сырье, используемом на установках каталитического риформинга содержатся парафиновые, нафтеновые, а также ароматические углеводороды, имеющие в своей структуре от 6 до 12 атомов углерода. Для исключения попадания на катализатор риформинга металлов, серосодержащих и азотосодержащих веществ подаваемое сырье предварительно проходит через процесс гидроочистки [11]. Пределы выкипания сырья в диапазоне 65-200°C [11]. Авторы [12] предлагают исключить фракцию 62–85°C из состава поступающего на установки сырья и применить данную фракцию для приготовления товарного бензина. В работе [13] за счет выделения фракции, содержащей наибольшую концентрацию нафтеновых углеводородов, из прямогонной бензиновой фракции, и добавления ее в качестве сырья процесса каталитического риформинга предлагается увеличить долю циклических углеводородов в нестабильном гидрогенизате.

В дополнение к бензинам первичной перегонки нефти, сырьем каталитического риформинга могут так же быть бензины вторичных процессов: каталитического крекинга, гидрокрекинга, коксования, термического крекинга, а также висбрекинга, каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем, и синтетическая нефть, полученная, например, из процесса Фишера-Тропша.

С целью характеристики сырья, поступающего на переработку, используют значения температур начала и конца перегонки, а также значения точки при которой перегоняется 50% сырья. Авторы работ [12,13] предлагают применять высококипящие компоненты в качестве одной из частей смесового сырья процесса каталитического риформинга. С повышением содержания нафтенов в сырье увеличиваются октановые характеристики готового продукта, в связи с более легкой ароматизацией нафтеновых углеводородов, в отличие от парафинов C_6 , содержащихся в легкокипящих фракциях. В результате исследований [13] установлено, что при добавке в состав сырья процесса 4% масс.

нафтеных углеводородов, сумма аренов в стабильном катализате увеличиться в среднем на 5% масс. Что в свою очередь увеличивает качество получаемого продукта.

В качестве одного из примеров оптимизации состава сырья установок каталитического риформинга выбран завод ООО «КИНЕФ». Установки процесса каталитического риформинга ЛЧ-35-11/1000, Л-35-11/600, ЛЧ-35-11/600 в качестве сырья используют бензиновую фракцию 85-180°C, которая поступает с блока вторичной ректификации бензиновых фракций установки суммарных ксилолов (СК). Преимущество установок ЛЧ-35-11/600, Л-35-11/600 состоит в том, что при разных производственных задачах одна из данных установок может использоваться при производстве высоко-ароматизированного катализата. Полученный продукт в дальнейшем проходит процесс разделения на втором блоке установки суммарных ксилолов (СК) на доксилольную фракцию, которая является одной из фракций при производстве товарных бензинов, также доксилольная фракция используется как сырье для бензольного риформинга при его недостатке. Помимо доксилольной фракции также образуется фракция суммарных ксилолов, данная фракция является сырьем установки по производству пара- и орто-ксилолов. При производстве высоко-ароматизированного катализата сырьем одной из обозначенных выше установок каталитического риформинга является фракция 105-127°C, произведенная на установке суммарных ксилолов (блок вторичной ректификации бензинов).

Установка каталитического риформинга ЛГ-35-8/300Б предназначена для производства бензола и толуола. Данный комплекс имеет в своем составе блок жидкостной экстракции ароматических углеводородов из риформата, а также четкой ректификации ароматики. В качестве сырья установки используются прямогонные фракции 62-85°C и 62-105°C, а при их недостатке, указанная выше, доксилольная фракция с установки производства суммарных ксилолов (СК).

Комплекс по получению суммарных ксилолов состоит из таких технологических блоков как: блок вторичной ректификации и блок выделения суммарных ксилолов. В качестве сырья блока вторичной ректификации

используется прямогонная бензиновая фракция 85-180°C, разделяемую в дальнейшем на три погона: 85-105°C, 105-127°C, 127-180°C. После объединения, фракции 85-105°C и 127-180°C направляются на установки процесса каталитического риформинга ЛЧ-35-11/1000, Л-35-11/600, ЛЧ-35-11/600 с целью дальнейшего производства высокооктанового компонента бензина, при этом, фракция 105-127°C поступает в качестве сырья на одну из установок: Л-35-11/600 или ЛЧ-35-11/600. Катализат, произведенный при переработке узкой фракции (105-127°C), направляется в качестве сырья на блок выделения суммарных ксилолов. После проведения четкой ректификации из него выделяют легкую доксилольную фракцию, которую используют как рисайкл «бензольного» риформинга (ЛГ-35-8/300Б) или в качестве высокооктанового компонента автобензина [14].

С пуском комплекса ГПН (комплекс глубокой переработки нефти) на предприятие ООО «КИНЕФ» в конце 2013 г. в сырье установок риформинга стала вовлекаться фр. 85-155°C (тяжелая нефть) с блока выделения легких фракций установки гидрокрекинга. Схема вывода тяжелой нефти приведена на рисунке 1.

Качественный анализ тяжелой нефти и прямогонной фр. 85-180°C показал, что содержание основных групп углеводородов в них отличается, что влияет на состав смесового сырья риформингов.

Содержание парафиновых углеводородов в тяжелой нефти меньше, чем в прямогонной фракции 85-180°C (8-9% масс., в нефти и 22-23% масс., в прямогонной фр. 85-180°C), в то же время содержание нафтеновых углеводородов выше в тяжелой нефти, чем в прямогонной фракции 85-180°C (46-47% масс., и соответственно 29-30% масс.).

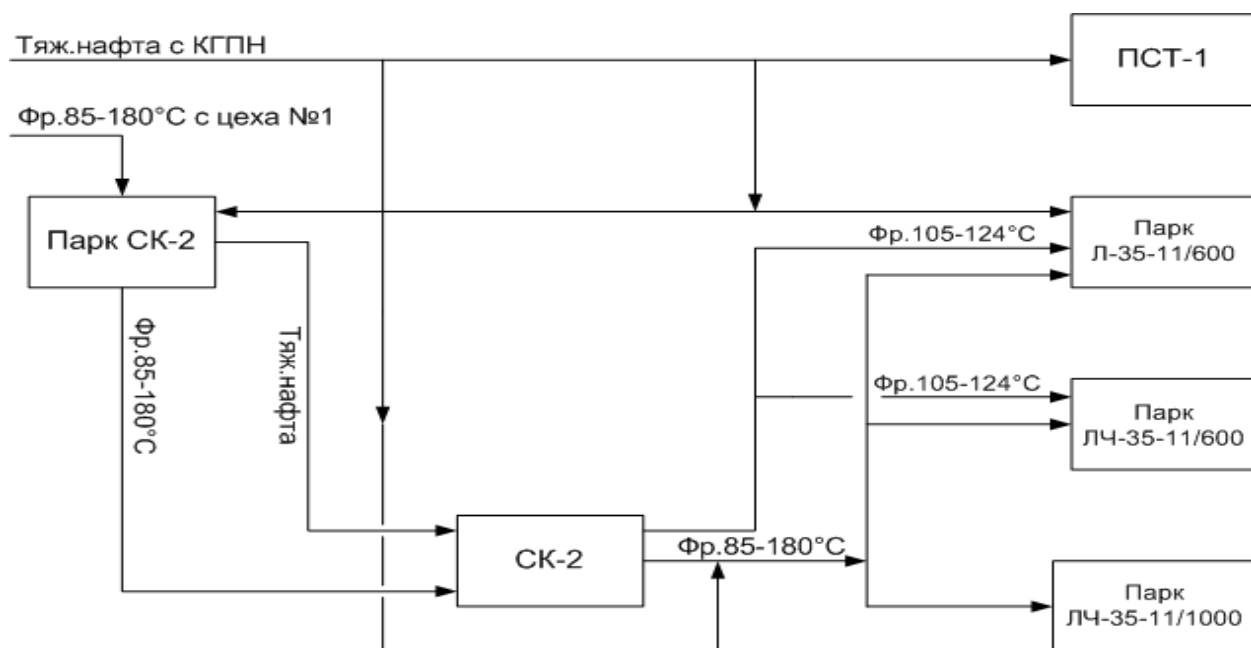


Рисунок 1 – Схема распределения тяжелой нефти

В результате в смесевом сырье риформингов в сравнении с прямогонной фракцией 85-180°C происходит снижение содержания парафинов (до 2% масс.) и увеличение содержания нафтеновых углеводородов (до 3% масс.).

Содержание остальных углеводородов (изопарафины, ароматика, олефины) находится как в нефти так и в прямогонной фракции 85-180°C примерно на одинаковом уровне.

Тяжелая нефть по плотности и по фракционному составу легче широкой бензиновой фракции. В результате КК смесевое сырье меньше почти на 4°C, чем у прямогонной фракции 85-180°C.

Несмотря на изменение соотношения наиболее важных для процесса риформинга групп углеводородов, кардинальных изменений в температурных режимах реакторных блоков установок риформинга не было отмечено.

Изменение баланса основных групп углеводородов в сторону увеличения количества нафтеновых углеводородов и снижения парафиновых углеводородов при вовлечении тяжелой нефти в сырье риформингов повышает ценность сырья для риформирования. При этом увеличивается выход катализата и возрастает концентрация водорода в циркуляционном газе блока риформинга.

1.3 Варианты промышленной реализации каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора

Наиболее перспективными направлениями развития процесса каталитического риформинга в настоящее время являются:

- постройка и последующий пуск в эксплуатацию новых установок каталитического риформинга с непрерывной регенерацией;
- модернизация и дооборудование дополнительным узлом непрерывной регенерации катализатора ранее эксплуатируемые установки риформинга.

Благодаря фирме UOP (ЮОП), с вводом в эксплуатацию в 1971 году нового промышленного процесса каталитического риформинга с непрерывной регенерацией, данная разновидность процесса риформинга стала предпочтительным вариантом переработки нефти в высокооктановый компонент товарного бензина, а также получения ароматики для нефтехимической продукции и водорода, используемого при производстве экологически чистых топлив. В настоящее время существует более 200 установок в эксплуатации, с более чем 50 дополнительными объектами в различных стадиях проектирования и строительства. Большое количество установок каталитического риформинга изначально спроектированных и построенных в виде полу-регенеративных со стационарным слоем были реконструированы в установки с непрерывной регенерацией. Большая часть вновь строящихся установок риформинга оборудована блоком непрерывной регенерации катализатора.

Постоянный выжиг коксовых отложений с поверхности катализатора дает возможность существенно удлинить межремонтный цикл: индекс экстенсивного использования оборудования. Под данным определением понимается отношение фактического времени работы установки к максимально возможному, данное отношение должно стремиться к 1. Кроме того, плюсом непрерывной регенерации катализатора является снижение требований, предъявляемых к поступающему для переработки сырью. Более низкое давление в процессе риформинга НРК (с

непрерывной регенерацией катализатора), в свою очередь, благоприятствует повышению селективности процесса, это происходит за счет уменьшения количества реакций гидрокрекинга, что способствует, увеличению выхода водорода в ВСГ и октанового числа конечного продукта [15].

При проведении процесса риформинга, технологические условия, способствующие повышению доли основных реакций, таких как: дегидрирования нафтен и дегидроциклизации парафинов, приводят к увеличению концентрации ароматических углеводородов в риформате, следовательно, продукт с установок риформинга НРК поступает с более высокой плотностью.

В современной нефтеперерабатывающей промышленности главными фирмами-лицензиарами технологии каталитического риформинга с непрерывной регенерацией являются такие фирмы, как: UOP (ЮОП) и Axens (Аксенс). В таблице 1 приведено сравнение новых технологий непрерывного риформинга от лидеров отрасли [16].

Таблица 1 – Данные для сравнения используемых технологий каталитического риформинга

Параметр	Фирма UOP		Фирма Axens	
	Периодическая регенерация	Непрерывная регенерация	Периодическая регенерация	Непрерывная регенерация
Давление процесса, МПа	2,3	1	2	0,5
Выход целевого продукта, % масс.				
- риформат	85	91	84	89
- ВСГ	2,1	3,5	2,2	3,3
ОЧИМ	97	103	97	102
Пробег без регенерации, мес.	15	Непрерывно	8	Непрерывно

Основным отличием установок риформинга с непрерывной регенерацией катализатора являются конструктивные изменения регенератора и реакторного

блока установок. Фирма UOP (ЮОП) предлагает располагать четыре реактора друг над другом, в компании Axens (Аксенс) принято решение размещать от трех до четырех реакторов параллельно. При этом, существуют пути реконструкции действующих установок риформинга с неподвижным слоем, добавлением еще одного реактора с движущимся слоем катализатора, а также регенератора, в технологическую схему процесса.

1.3.1 Процесс платформинга фирмы UOP (ЮОП)

На представленном ниже рисунке, представлена принципиальная схема установки фирмы UOP (ЮОП).

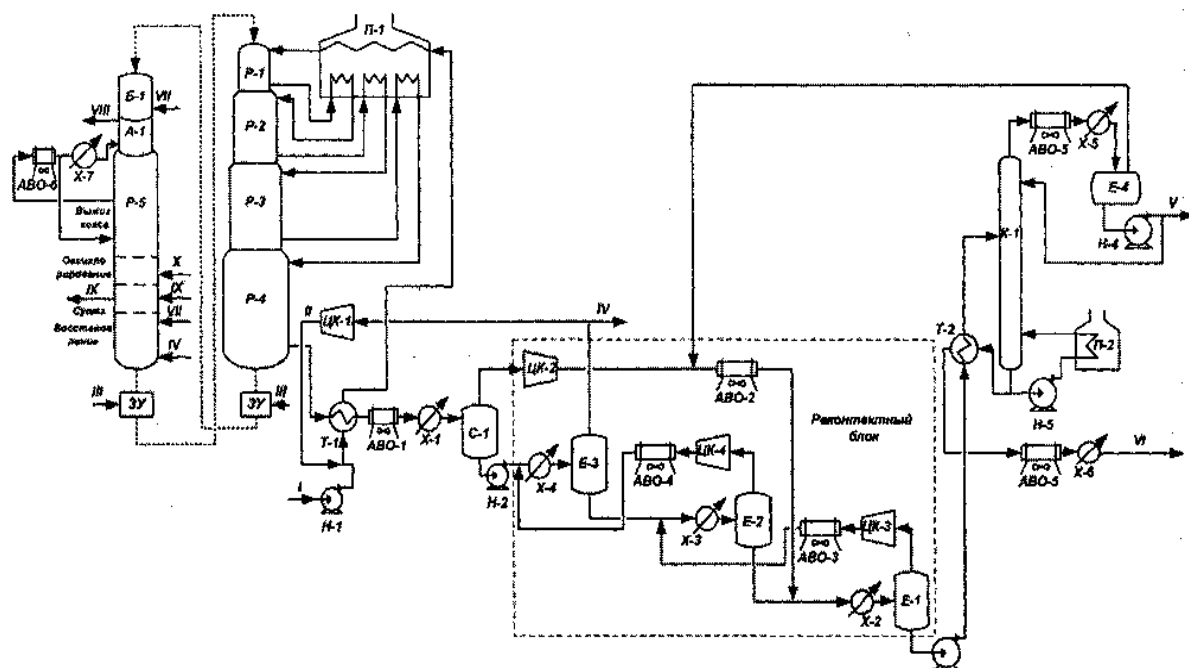


Рисунок 2 – Технологическая схема установки риформинга фирмы UOP с непрерывной регенерацией катализатора:

Здесь, *I* – гидрогенизат; *II* – водородсодержащий газ; *III* – газ для перемещения катализатора (ВСГ); *IV* – балансовый избыток ВСГ; *V* – стабильная головка; *VI* – катализат после блока стабилизации; *VII* – инертный газ; *VIII* – газы регенерации; *IX* – воздух высокого давления; *X* – хлорорганическое вещество.

После блока гидроочистки, очищенное сырье, сырьевым насосом подается в тройник смешения блока риформинга, где смешивается с циркуляционным ВСГ (водородсодержащий газ) и подается в теплообменник Т-1. В теплообменнике ГСС (газосырьевая смесь) нагревается теплом продуктов, поступающих после реакторного блока. После прохождения теплообменника и первой секции печи П-1, газосырьевая смесь поступает на вход первого (верхнего) реактора Р-1 и далее во все реакторы, расположенные друг над другом. Основные реакции процесса каталитического риформинга протекают с эндотермическим эффектом, следовательно, ГПС (газопродуктовая смесь) из первого реактора проходит через вторую секцию печи П-1 для дополнительного нагрева и поступает в реактор Р-2.

По аналогии с сырьевым потоком, катализатор, перемещается из первого в последний реактор под действием силы тяжести. От скорости вывода закоксованного катализатора в блок непрерывной регенерации зависит скорость его перемещения в регенераторе.

Блок стабилизации. После прохождения всех реакторов, газопродуктовая смесь из реактора Р-4 поступает в теплообменник Т-1, где отдает тепло сырьевому потоку, далее, охлаждаясь в воздушном и водяном холодильниках, поступает в сепаратор низкого давления С-1. За счет более низкого давления в реакторном блоке установки риформинга с НРК (непрерывная регенерация катализатора) схема разделения продуктов отличается от установок со стационарным слоем катализатора. Газовая фаза извлекается из сепаратора С-1 дожимным центробежным компрессором и проходит в реконттактный блок.

Реконттактный блок предназначен для более четкого разделения газовой и жидкой фазы методом многократного контактирования с получением риформата и ВСГ высокой чистоты. За счет выделения тяжелых углеводородов из ВСГ обеспечивается максимальный выход основного продукта. В реконттактном блоке движение газовой фазы - ВСГ осуществляется по схеме противотока к перемещению нестабильного катализата (жидкой фазы). Максимальное значение давления ВСГ достигается в первой, по направлению движения жидкой фазы, реконттактной емкости путем равномерного его увеличения. При таком

перемещении фаз происходит обогащение нестабильного катализата тяжелыми углеводородами, растворенными в ВСГ и снижение концентрации легких углеводородов.

Нижний продукт сепаратора С-1 (нестабильный катализат) с помощью насоса поступает в реконттактный блок, где смешивается с охлажденным ВСГ. После охлаждения в водяном теплообменнике образовавшаяся газопродуктовая смесь перетекает в реконттактную емкость Е-3. В реконттактной емкости происходит выделение ВСГ и нестабильного катализата.

После смешения нестабильного катализата с водородсодержащим газом во второй ступени сжатия образовывается газожидкостная смесь, которая охлаждаясь в водяном холодильнике второй ступени направляется в реконттактную емкость Е-2. Нестабильный катализат из емкости Е-2 поступает на смешение с ВСГ после первой ступени сжатия, а также углеводородным газом блока стабилизации, который поступает из емкости орошения Е-4. Образовавшаяся газопродуктовая смесь в свою очередь, охлаждаясь в водяном теплообменнике первой ступени поступает в реконттактную емкость Е-1, в данной емкости происходит выделение водородсодержащего газа и нестабильного катализата.

Балансовый избыток нестабильного катализата обогащенный тяжелыми углеводородами из емкости первой ступени Е-1 при помощи насоса поступает в дебутанизатор К-1 и блок стабилизации гидрогенизата.

Избыточный водородсодержащий газ из сепаратора низкого давления С-1 направляется на вход дожимного компрессора, где, смешиваясь с углеводородным газом стабилизации, проходит процесс охлаждения в воздушном холодильнике. После чего, ВСГ смешивается с жидкой фазой, поступающей из реконттактной емкости второй ступени Е-2. Образовавшаяся газопродуктовая смесь дополнительно охлаждается в водяном холодильнике и поступает в реконттактную емкость первой ступени Е-1.

Водородсодержащий газ из емкости Е-1 поступает на прием дожимного центробежного компрессора и направляется для охлаждения в воздушный холо-

дильник. После чего, ВСГ перемешивается с жидкой фазой из емкости третьей ступени Е-3. Получившаяся газопродуктовая смесь после дополнительного охлаждения в водяном холодильнике направляется в реконттактную емкость второй ступени Е-2.

Водородсодержащий газ из емкости Е-2 поступает на прием дожимного центробежного компрессора и направляется для охлаждения в воздушный холодильник. После чего, ВСГ перемешивается нижним продуктом сепаратора С-1. Образовавшаяся газопродуктовая смесь, дополнительно охлаждаясь в водяном теплообменнике, поступает в Е-3 (реконттактная емкость третьей ступени). В емкости Е-3 данная смесь разделяется на жидкую и газовую фазы.

Отдельная часть ВСГ из емкости Е-3 направляется на вход циркуляционного компрессора и применяется в регенераторе установки в процессе восстановления катализатора, избыток отводится с установки.

После прохождения реконттактного блока нестабильный катализат насосом перекачивается через теплообменник Т-2 колонны стабилизации К-1. Жидкий дистиллят колонны К-1 охлаждается в аппарате воздушного охлаждения и водяном теплообменнике, далее поступает в емкость орошения Е-4, где происходит процесс разделения на жидкую и газовую фазы. Углеводородный газ, поступающий из емкости Е-4 блока стабилизации, направляется на первую ступень реконттактного блока для перемешивания с водородсодержащим газом сепаратора С-1. Головка стабилизации, при помощи насоса возвращается в колонну К-1 в качестве орошения, а балансовый избыток головки отводится с установки.

Нагрев нижней части колонны осуществляется за счет циркуляции остатка катализата через печь П-2. Балансовый избыток стабильного катализата поступает в теплообменник Т-2, после чего проходит через аппарат воздушного охлаждения и водяной теплообменник, после чего отводится с установки.

Блок регенерация катализатора. С целью удаления углеводородов с поверхности в паровой фазе, закоксованный катализатор обдувается восходящим потоком ВСГ на выходе из последнего реактора Р-4. Далее катализатор

направляется в захватное устройство газ-лифта. Перемещение катализатора и его поступление в разгрузочный бункер происходит за счет ВСГ. За счет изменения скорости потока газа в разгрузочном бункере происходит выделение частиц катализатора из ВСГ. Цельные гранулы катализатора оседают в нижней части разгрузочного бункера, далее направляются на регенерацию, поврежденные частицы (катализаторная крошка), а также пыль удаляется при помощи водородсодержащего газа. ВСГ поступает в специальные пылесборники для очистки, далее из пылесборников отводятся катализаторная пыль и крошка. С целью предотвращения образования взрывоопасной смеси при выжиге кокса осуществляется продувка катализатора потоком азота для удаления углеводородов из пор катализатора. Далее в адсорбере А-1 происходит удаления хлористого водорода и хлора из газов регенерации, в адсорбер катализатор попадает под действием силы тяжести.

После адсорбера закоксованный катализатор направляется в верхнюю часть регенератора. Под действием силы тяжести катализатор равномерно перетекает в зону выжиг кокса из распределительного устройства. В зону выжиг кокса также направляется циркулирующий газ регенерации и воздух из зоны оксихлорирования. Через воздушный холодильник, предусмотренный схемой, из верхней части зоны выжиг в нижнюю часть происходит циркуляция горячих газов регенерации. Балансовый избыток газов регенерации отправляется в трубное пространство водяного холодильника, газ охлаждается и поступает в адсорбер. Необходимую концентрацию кислорода в используемых газах регенерации регулируют изменением расхода свежего воздуха, поступающего из зоны оксихлорирования.

Зона оксихлорирования в регенераторе располагается под зоной выжиг кокса, в данной зоне осуществляется введение хлорорганического соединения, предназначенного для восстановления кислотной функции катализатора. Окисление протекает при помощи поступающего воздуха из зоны сушки. Балансовый избыток воздуха находящийся в зоне сушки выходит в атмосферу.

Зона сушки в регенераторе предназначена для удаления избыточного

количества влаги с поверхности регенерированного катализатора за счет осушенного воздуха. В процессе выжиг кокса на поверхности катализатора образуется влага.

Катализатор направляется в зону продувки расположенную в нижней части регенератора, для предотвращения образования взрывоопасной смеси в зоне восстановления. В зоне продувке отдувается кислород с поверхности катализатора с помощью инертного газа.

Осушенный от влаги и продутый от кислорода регенерированный катализатор направляется в зону восстановления, после чего поступает в захватное устройство лифта.

Для наглядности в таблице 2 показаны некоторые экономические параметры работы установки платформинга фирмы UOP (ЮОП) производительностью 1 млн. т/год [17].

Таблица 2 –Параметры работы установки платформинга фирмы UOP (ЮОП)

Параметр	Значение
Потери при истирании катализатора, кг/сут.	9
Расход электроэнергии, кВт·ч/т сырья	140
Расход топлива, кг у.т./т сырья	85
Расход оборотной вода, м ³ /т сырья	30

Применение более селективных и активных катализаторов, а также снижение давления при использовании технологии платформинга компании UOP (ЮОП), позволяет увеличить выход избыточного водорода и одновременно увеличить октановое число катализата [18,19].

1.3.2 Процесс октонайзинга фирмы Axens (Аксенс)

Процесс октонайзинга фирмы Axens (Аксенс) характеризуется параллельным расположением трех или четырех реакторов. Плюсами данной схемы расположения технологического оборудования являются: облегчение

доступа для обслуживания и при установке оборудования, снижение термического расширения металлов реакторов, уменьшение длины транспортных путей между печью и реакторами. Помимо этого, реакторы проектируются с оптимальным для протекания процесса отношением диаметра и высоты, чему способствует более устойчивая конструкция при параллельном расположении [20]. Вышеизложенные положительные стороны данной схемы позволяют в итоге снизить капитальные и эксплуатационные затраты по сравнению со схемой, представленной в процессе платформинга фирмы UOP (ЮОП), минусом данной технологии является большая площадь, занимаемая технологическим оборудованием. Принципиальная схема процесса отконтрактинга фирмы Axens (Аксенс) показана на рисунке 3.

Гидрогенизат после блока отпарки и стабилизации поступает на установку центробежным насосом и перемешивается с циркулирующим ВСГ. Газожидкостная смесь подается в теплообменник Т-1 и нагревается за счет тепла продуктов поступающих после реактора. Далее смесь проходит змеевик первой секции печи П-1 и подается на вход реактора Р-1. Газожидкостная смесь радиально (от периферии к стенке) проникает через движущийся слой катализатора и далее проходит в змеевик второй секции печи П-1. Аналогично образовавшаяся газопродуктовая смесь идет через реакторы Р-2 и Р-3. Охлажденная в теплообменнике Т-1, а также воздушном холодильнике газопродуктовая смесь попадает в сепаратор низкого давления С-1. Отделившийся газ из сепаратора поступает на прием циркуляционного компрессора, где сжимается и отправляется в тройник смешения с сырьем. Балансовый избыток газа процесса риформинга вместе с жидким продуктом поступают в реконтрактный блок, где происходит процесс отделения, обогащенного водородом ВСГ и катализата, поступающего на блок стабилизации.

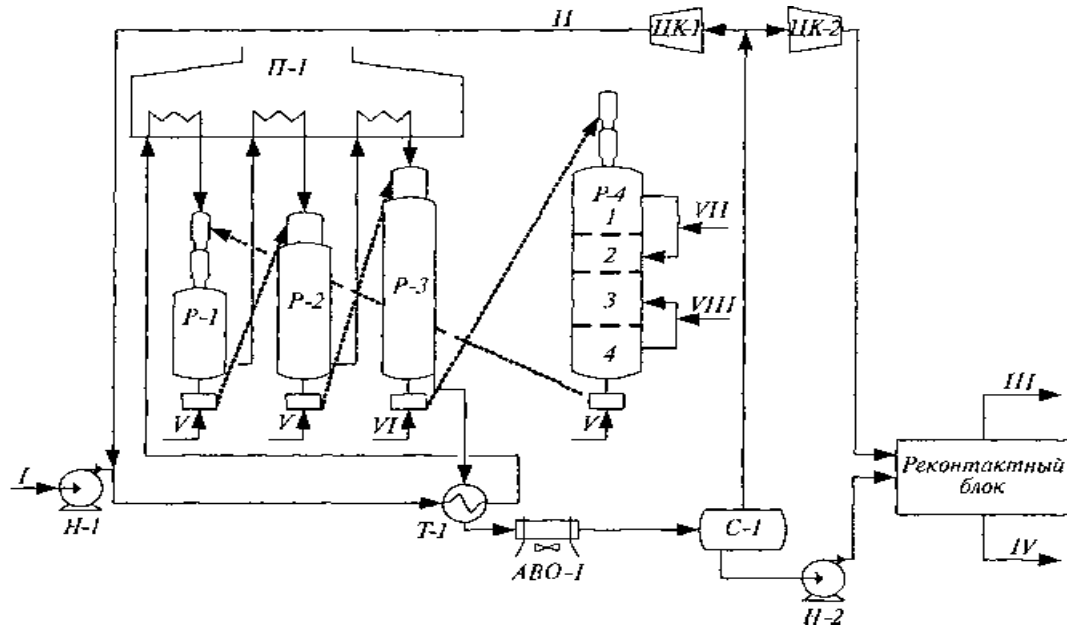


Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема процесса октонайзинга
фирмы Axens (Аксенс)

Здесь, *I* – гидрогенизат после стабилизации; *II* – водородсодержащий газ; *III* – балансовый избыток ВСГ; *IV* – риформат на блок стабилизации; *V* – газ для перемещения катализатора (ВСГ); *VI* – азот; *VII* – воздух высокого давления; *VIII* – хлорорганика; 1 – зона первичного выжига коксовых отложений; 2 – зона конечного выжига кокса; 3 – зона оксихлорирования катализатора; 4 – зона сушки регенерированного катализатора.

Катализатор транспортируется из одного реактора в другой при помощи пневмотранспорта (подаваемого ВСГ). На выходе из последнего реактора отработанный катализатор перемещается в регенератор при помощи инертного газа (азот). Регенератор включает в себя четыре зоны:

- зона первичного выжига коксовых отложений;
- зона конечного выжига кокса;
- зона оксихлорирования катализатора;
- зона сушки регенерированного катализатора.

Отличительной чертой работы блока регенерации катализатора является применение осушенных циркулирующих газов регенерации не только для выжига кокса, но и для осушки катализатора.

Плюсы данного процесса регенерации:

- уменьшение термопаровой дезактивации катализатора;
- снижение вымываемого хлора из катализатора в процессе выжига коксовых отложений;
- существенное уменьшение действия коррозии на используемое в процессе оборудование;
- отсутствует необходимость в дооборудовании блока фильтрами для очистки выходящих газов регенерации.

После проведенной регенерации катализатор поступает обратно в первый реактор.

1.3.3 Процесс дуалформинга фирмы Axens (Аксенс)

Как было сказано выше, строительство новых установок риформинга с движущимся слоем катализатора позволит получать продукт с более высоким октановым числом при этом увеличить выход водорода по сравнению с установками с неподвижным катализатором.

Реконструкция действующих установок процесса риформинга со стационарным слоем катализатора и использование схемы процесса дуалформинг имеет ряд преимуществ, главным из которых является максимальное использование имеющегося оборудования в традиционной технологической схеме установки [21,22]. Изменения в технологической схеме установки подразумевают под собой монтаж нового реактора с движущимся слоем катализатора, а также регенератора для закоксованного катализатора и новой печи. Основным преимуществом рассматриваемого процесса является полное использование уже имеющегося технологического оборудования установки, это приводит к снижению объема привлекаемых инвестиций практически на 50%, по сравнению со строительством новой установки по технологии октонайзинг. Монтаж нового реактора с блоком непрерывной регенерации катализатора дает возможность уменьшить давление в реакторном блоке (ниже 1,7 МПа) и понизить

температуру протекания процесса, параллельно увеличить жесткость процесса в реакторе с непрерывно движущимся слоем катализатора. Температура входа в дополнительный реактор может достигать 515-525°C, при этом входная температура в реакторы со стационарным слоем катализатора составляет 470-490°C. Результатом снижения температуры и давления процесса в реакторном блоке со стационарным слоем катализатора является повышенный выход целевого продукта. При модернизации установки и замены старых катализаторов реакторного блока с неподвижным слоем на более современные изменяются основные показатели качества получаемого продукта: ОЧММ (октановое число по моторному методу) и ОЧИМ (октановое число по исследовательскому методу) повышаются до 85-88пп. и 95-99пп. соответственно, а выход катализата составляет 82% об.

На рисунке 4 представлена принципиальная технологическая схема процесса дуалформинг фирмы Axens (Аксенс). Газожидкостная смесь, поступающая из последнего реактора блока со стационарным слоем катализатора, подогревается в новой печи П-2 и поступает в дополнительный реактор с непрерывно движущимся слоем катализатора Р-4. После прохождения реактора Р-4 катализатор непрерывно поступает в регенератор Р-5 который расположен параллельно. Водородсодержащий газ выделяется из жидкой фазы в сепараторе С-1 и направляется в тройник смешения с сырьем, балансовый избыток ВСГ отводится с установки.

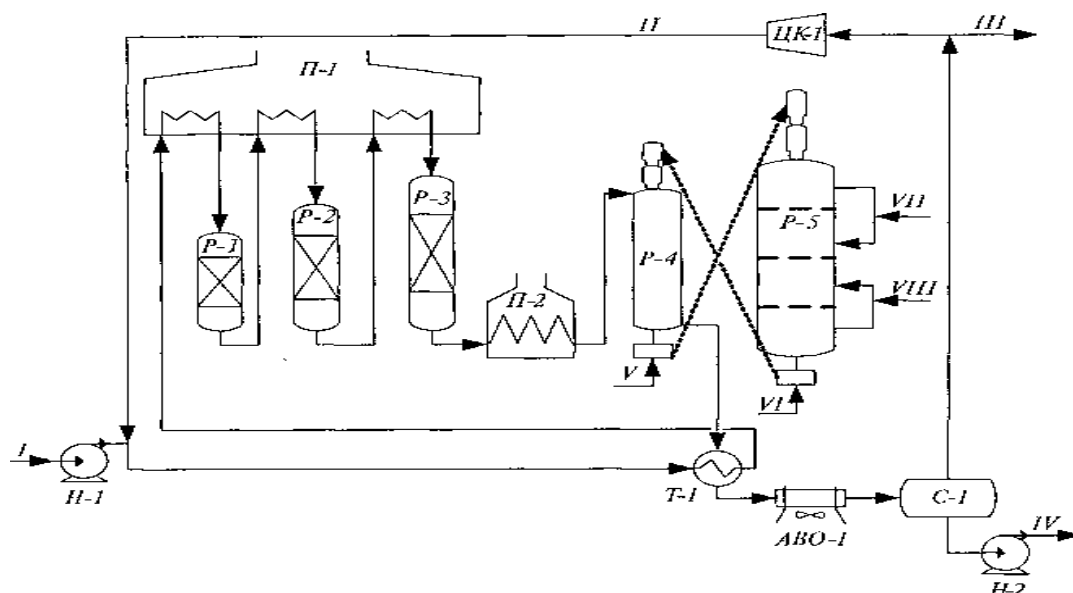


Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема процесса дуалформинг фирмы Axens (Аксенс)

Здесь, *I* – гидрогенизат после стабилизации; *II* – водородсодержащий газ; *III* – балансовый избыток ВСГ; *IV* – риформат на блок стабилизации; *V* – газ для перемещения катализатора (ВСГ); *VI* – азот; *VII* – воздух высокого давления; *VIII* – хлорорганика.

Можно утверждать, что использование процесса дуалформинг существенно увеличивает как выход целевого продукта, так и водорода. Данный факт подтверждается данными с Мозырского НПЗ, представленная технология была реализована там, в 1997 году.

1.3.4 Процесс CycleX фирмы ЮОП

Фирмой UOP (ЮОП) также был разработан процесс для модернизации установок риформинга со стационарным слоем катализатора под названием CycleX. Процесс CycleX позволяет при относительно незначительных инвестициях увеличить выход целевого продукта с высоким октановым числом. Особо интересен этот процесс для реализации на НПЗ небольшой мощности, в виду минимальных затрат на модернизацию. Модернизация заключается в

монтаже новой печи, а также реактора и блока регенерации. По аналогии с процессом дуалформинга, жесткость технологического процесса в реакторах со стационарным слоем снижается с целью увеличения межрегенерационного периода работы установки.

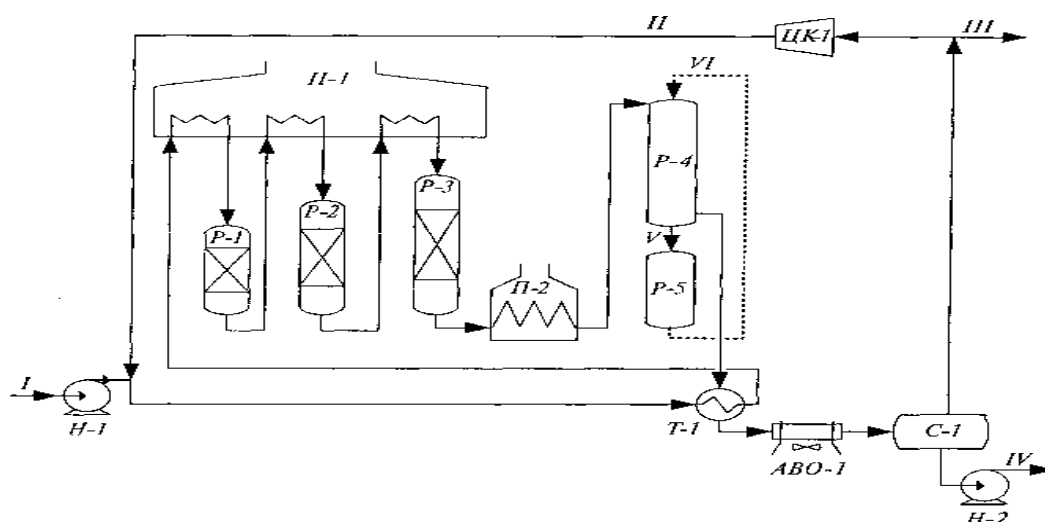


Рисунок 5 – Принципиальная технологическая схема установки CycleX

Здесь, *I* – гидрогенизат после стабилизации; *II* – водородсодержащий газ; *III* – балансовый избыток ВСГ; *IV* – риформат на блок стабилизации; *V* – катализатор перед регенерацией; *VI* – катализатор после регенерации

Принципиальная технологическая схема установки CycleX показана на рисунке 5. Газопродуктовая смесь, поступающая из последнего реактора блока со стационарным слоем катализатора, подогревается в новой печи П-2 и поступает в дополнительный реактор с непрерывно движущимся слоем катализатора Р-4. После чего, водородсодержащий газ выделяется из жидкой фазы в сепараторе С-1. Шариковый катализатор после прохождения реактора Р-4 непрерывно поступает в регенератор Р-5, который расположен непосредственно под реактором. После завершения регенерации катализатор направляется обратно в реактор Р-4 при помощи пневмотранспорта.

Данная схема позволяет увеличить продолжительность межрегенерационного периода работы установки с 14 до 24 мес. за счет снижения давления в реакторах примерно до 1,55 МПа (в реакторном блоке установок

компании UOP (ЮОП) со стационарным слоем катализатора давление составляет - 2,3 МПа).

Можно сделать вывод, что для увеличения такого показателя, как производительность процесса каталитического риформинга наиболее целесообразно использовать комплексный подход. Модернизация технологической схемы и совершенствование аппаратного оформления процесса, так же необходима, как и внедрение современных высокотехнологичных катализаторов.

1.4 Обзор рынка катализаторов

Ключевым звеном прогресса в области каталитического реформирования является разработка и применение современных катализаторов с высокой активностью и селективностью.

В современной нефтепереработке основная часть установок каталитического риформинга использует в производстве би- или полиметаллические катализаторы. Данные катализаторы состоят из носителя и активного компонента. Современные высокотехнологичные катализаторы риформинга с непрерывной регенерацией состоят из алюминиевой подложки (оксид алюминия) промотированной хлором, и равномерно нанесенными по всему объему пор металлическими промоторами, такими как: иридий, рений, олово, кадмий, а также платиной [23]. Платина должны быть диспергирована на поверхности оксида алюминия таким образом, чтобы образовать максимальное количество активных центров для реакций дегидрирования. Взаимодействие платины с поверхностью оксида алюминия таково, что платиновые кластеры относительно неподвижны и не агломерируются в ходе реформирования. Носитель из оксида алюминия, как правило, находится в эта (η) или гамма (γ) фазе, но чаще всего в риформинге используется гамма фаза оксида алюминия [11].

Компания из Соединенных Штатов Америки UOP (ЮОП) признана одним из главных производителей и поставщиков новейших катализаторов процесса каталитического риформинга. Произведенные данной компанией катализаторы, обеспечивают высокую активность, а также высокий выход ароматических углеводородов, моторных топлив и водорода.

ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» является известным отечественным производителем катализаторов процесса риформинга. Представленная российская компания ориентируется на выпуск высокотехнологичных полиметаллических катализаторов из серий КР и РБ [24].

Разработки зарубежной компании UOP (ЮОП) используется на большей части отечественных НПЗ, в основном в таком процессе, как каталитический риформинг. Далее, катализаторы данной фирмы будут описаны более подробно и информативно.

Катализаторы процесса риформинга серии R-230 фирмы UOP (ЮОП) вышли на рынок катализаторов в 2000 году. Представленная серия решала следующие задачи: в первую очередь, обеспечение увеличенной активности и выхода основного продукта, а также снижение уровня образования коксовых отложений, по сравнению с используемыми в то время сериями R-132 и R-134. Данные задачи были реализованы с помощью улучшения основных свойств используемого носителя (оксид алюминия), а также оптимальным соотношением кислотной и металлической функций. Кислотная функция катализатора на ряду с металлическим носителем была модифицирована за счет новых технологий производства. В конечном счете, по сравнению с катализаторами серии R-130, образование коксовых отложений было уменьшено приблизительно на 20-25%, вместе с этим выход целевых углеводородов группы C₅+ был увеличен на 0,5-0,6 % масс. В текущий период развития зарубежной нефтепереработки катализаторы марки R-234, а также R-232 отличающийся повышенным содержанием платины на поверхности, применяется более чем на ста установках каталитического риформинга во всем мире, при этом обеспечивается относительно низкий уровень образования кокса и высокий выход целевых продуктов [25].

В материале [25] приведены результаты по использованию катализатора марки R-234 на установке процесса каталитического риформинга в КНР (Китайская народная республика). Как показано в опубликованной авторами работе, после выгрузки используемого ранее катализатора и засыпки в реакторы нового катализатора марки R-234, были значительно повышены качественные характеристики получаемых продуктов. Выход целевых продуктов, таких как: ароматические углеводороды и водород увеличился приблизительно на 2%. Помимо этого, авторами материала говорится о том, что результаты эксплуатации катализатора в промышленных условиях превысили проектные показатели.

Обладающий увеличенной плотностью катализатор серии R-260 разработанный компанией UOP (ЮОП) стал еще одной новинкой на рынке катализаторов нефтепереработки. За счет увеличения плотности катализатора марки R-264, произведенной в 2004 году, были улучшены такие показатели, как: выход углеводородов группы C5+ и ароматических углеводородов, пропускная способность катализатора. Марка катализатора R-262, выпущенная в 2007 году, отличается повышенным содержанием платины в своем составе. Данная характеристика позволяет катализаторам этой серии работать в более жестких технологических условиях [25].

По сравнению с произведенными ранее катализаторами серии R-130, катализаторы R-260 серии имеют более высокую плотность, повышенную прочность и улучшенную пористую структуру, чтобы минимизировать производство кокса, выход которого сократился на 20–25%. Эти свойства приводят к более высокой активности, улучшают темпы сжигания кокса в регенераторе, и обеспечивают снижение потерь катализатора.

Следующим этапом проведено сравнение катализаторов разных марок одной серии, это катализаторы R-262 и R-264.

Марка R-264 фирмы UOP (ЮОП) в данный момент является одним из лучших катализаторов каталитического риформинга, она эксплуатируется в процессе с непрерывной регенерацией, способствуя минимальному образованию коксовых отложений и увеличению выхода целевых продуктов. Сравнивая его с

относительно устаревшим катализатором серии R-130, необходимо отметить, что R-264 включает в себя носитель, состоящий из оксида алюминия повышенной плотности, с индивидуальной структурой пор и повторно оптимизированным метало-кислотным балансом. Эти свойства приводят к повышению активности катализатора и увеличению производительности процесса.

Увеличенная плотность катализатора R-264 дает возможность повысить потенциал использования реактора. Это происходит за счет повышения пропускной способности катализатора, при этом конструкция реактора не меняется, способствуя получению большего экономического эффекта [26].

Марка катализатора R-624 обладает возможностью работы в 2 режимах: получения более высокого выхода целевых продуктов, что позволяет переработать больший объем сырья, либо в режиме высокой активности, при этом увеличивая октановое число катализата. Разработанная структура пор позволяет достигать более высокой скорости горения коксовых отложений в регенераторе, за счет минимизации количества очень мелких пор.

Так же необходимо отметить, марка R-264 имеет улучшенную поверхностную стабильность и обладает способностью к наибольшей полноте сохранения молекул хлора на поверхности катализатора в сравнении с уже имеющимися катализаторами на рынке каталитического риформинга. Катализаторы марок R-134 и R-234, имеющих меньшую плотность, содержат в себе количество платины, загружаемое в реакторы, аналогичное с катализатором марки R-264. Это говорит об экономической привлекательности замены довольно устаревших марок катализатора на более современный R-264. Использование данного катализатора началось в 2004 году на уже существующих европейских установках процесса каталитического риформинга. В настоящее время данная разработка зарубежной компании UOP (ЮОП) демонстрирует свои лучшие качества более чем на двадцати установках процесса каталитического риформинга во всем мире [25].

Рассматриваемая выше марка катализатора, используемая как на новых, так и на уже существующих установках процесса риформинга, обладающая

способностью повышать доходность процесса, в короткие сроки сделала данный катализатор самым предпочтительным для использования. Получают ли на предприятиях компоненты моторного топлива или же отдельные ароматические углеводороды не имеет значение.

Малая часть установок процесса каталитического риформинга по всему миру эксплуатируется при очень жестких или нестандартных технологических условиях. Одним из таких условий является большое содержание серы в перерабатываемом сырье. Сера, как известно, является одним из основных ядов для катализатора, в частности для диспергированной на его поверхности платины. Специально для таких условий фирмой UOP (ЮОП) была разработана марка катализатора под названием R-262, в составе которого содержится более высокое количество платины, в сравнении с предыдущей маркой R-264. Увеличение содержания платины позволяет усилить металлическую функцию катализатора R-262, это способствует повышению итогового выхода углеводородов целевой группы C5+, а также ароматических углеводородов.

Авторы [27] приводят пример использования катализатора марки R-262 на реальном промышленном производстве на НПЗ Public Company Limited (PTTAR, Таиланд). Сырье, перерабатываемое на этом заводе, характеризуется высоким содержанием сераорганических веществ. До этого на установке использовался катализатор марки R-232, связанных с обеспечением высокого качества получаемых продуктов, следовательно, требовалось экономическое обоснование для его замены на новый. Главным запросом завода PTTAR являлось наибольшее увеличение выхода водорода и ароматических углеводородов, объемная скорость подачи сырья должна была при этом остаться неизменной. Еще одним условием являлось сохранение гибкой каталитической системы, которая в будущем должна была обеспечивать более высокую пропускную способность катализатора. Для разработки экономического обоснования, позволяющего подтвердить необходимость довольно ранней замены катализатора, были проведены испытания части перерабатываемого сырья на пилотной установке, в центре

разработок и научных исследований фирмы UOP (ЮОП). При фиксировании технологических условиях, применяемых на данном НПЗ, испытания на пилотной установке проводились на нескольких марках катализатора фирмы UOP (ЮОП). Для исходного сырья была характерна повышенная концентрация сераорганических веществ. В результате испытаний на пилотной установке было продемонстрировано, что марка катализатора R-262 позволяет достичь наибольшего выхода ароматических углеводородов. В дальнейшем, заводом РТТАР для использования был выбран катализатор именно данной марки [28].

Помимо алюминиевой основы катализатора, одним из наиболее важных компонентов современного высокотехнологичного катализатора является промотор. Под названием промотор подразумевается вещество или элемент, который добавляется в рецептуру катализатора при его промышленном производстве. Промоторы обладают свойством улучшать такие показатели работы катализатора, как: селективность, активность, а также его стабильность. Для изготовления катализаторов процесса риформинга бензинов с непрерывной регенерацией характерно использование такого металлического промотора, как олово, это позволяет уменьшить разрушение и дробление катализатора при его активной эксплуатации.

Выбор промотора катализатора риформинга с непрерывной регенерацией зависит от нескольких факторов:

- влияние на производительность процесса, это включает в себя: активность, образование кокса на поверхности катализатора, его селективность, а также выход целевого продукта;
- способность применяемого промотора обеспечить стабильную и последовательную работу катализатора, в независимости от большого количество циклов его регенерации;
- отсутствия негативного влияния на остальные свойства катализатора, в число которых входит способность удерживать хлориды в его составе.

Используя термодинамические расчеты, экспериментальные исследования регенерации и тестирование физических свойств, было установлено, что не все

промоутеры подходят для многократных циклов окисления/восстановления. Например, один промотор может быть выгодным для улучшения производительности (например, увеличение выхода продукции), но установлено, что он так же может быть одновременно нестабильным: промотор явился летучим при проведении типичных реакции и условиях регенерации.

Авторы статьи [27] сообщают, что промотор в составе катализатора марки R-274 обеспечивает высокую производительность установок риформинга и при этом его количество в объеме катализатора остается неизменным, в течение большого числа циклов. Данный факт доказывает коммерческую значимость промотора. В таблице 3 представлен пример того, как изменяется концентрация промотора на катализаторе марки R-274. Из таблицы 3 видно, что после многолетнего использования содержание промотора в составе катализатора практически не изменилось, оставаясь при этом на уровне начала его эксплуатации. В представленном примере анализировался катализатор одной марки, применяемый на двух разных установках риформинга.

Таблица 3 – Изменение содержания промотора в составе катализатора марки R-274 в зависимости от времени его эксплуатации

Номер катализатора	Время промышленного использования, г.	Концентрация промотора от первоначального, % масс.
1	2,7	98,1
2	6,4	97,5

При проведении лабораторных исследований, гидротермальной обработки паром, было подтверждено свойство данного промотора увеличивать стабильность поверхности алюминиевой основы, при этом сохранять хлориды в своем составе.

Новым этапом в производстве высокоэффективных катализаторов стала разработка катализаторов повышенной активности, которые обеспечивают повышенный выход целевых продуктов, и сохраняют главные преимущества катализатора марки R-274. Этого удалось достичь при производстве катализатора

марки R-254, за счет модификации процесса добавления проверенного промотора в оксид алюминия. Данный катализатор при проведении лабораторных исследований показал наибольшую активность, при этом сохранив селективность характерную для катализатора марки R-274.

Авторы работы [27] информируют о результатах произведенного тестирования производительности катализаторов марок R-234, R-274 и новой разработки R-254. Рисунок 6 и таблица 4 наглядно демонстрируют, что выход целевого продукта и накопление коксовых отложений на катализаторах R-254 и R-274 были практически идентичны, но активность катализатора марки R-254 оказалась выше, чем у R-274. Данные результаты говорят об эффективности промотора, что также подтверждается снижением выхода углеводородов $C_3 + C_4$ и $C_1 + C_2$.

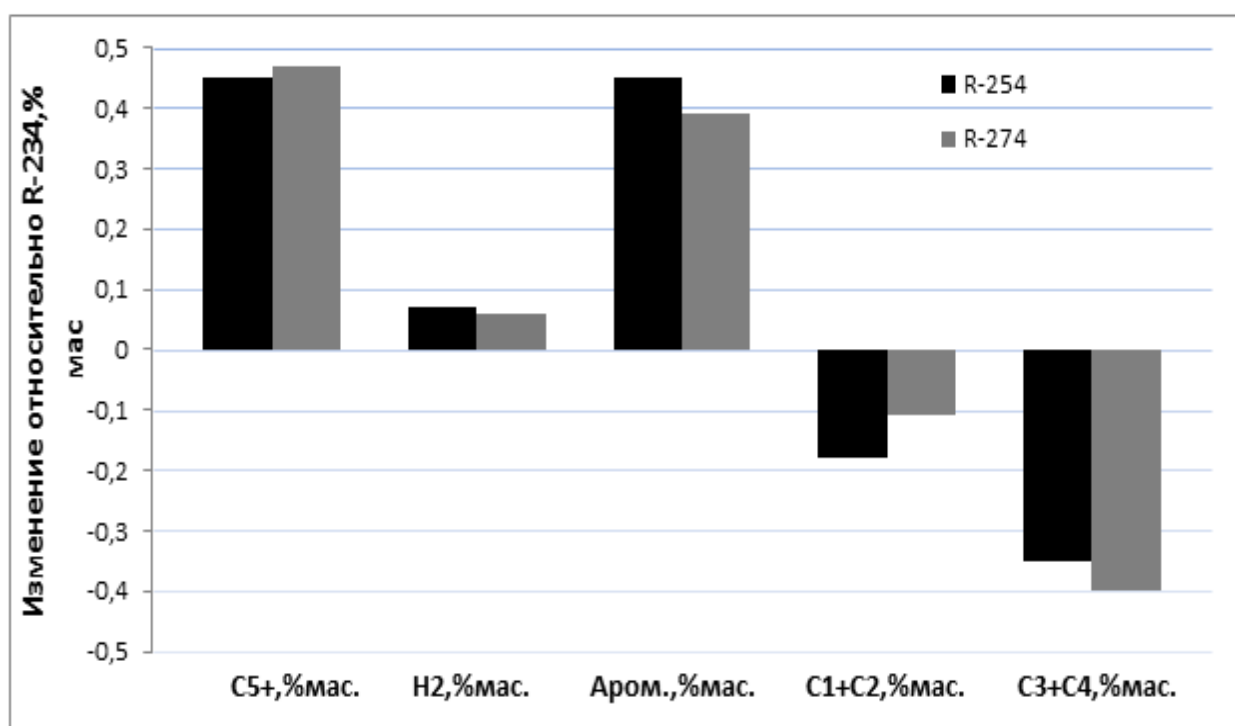


Рисунок 6 – Изменение выхода целевых продуктов процесса при использовании катализаторов марок R-254 и R-274 относительно R-234

Таблица 4 – Изменение температуры процесса и выхода коксовых отложений при использовании катализаторов марок R-254 и R-274 относительно R-234

Параметр	R-254	R-274
Изменение температуры процесса	+3,4°C	+6°C
Изменение выхода коксовых отложений	-14% масс.	-12% масс.

С момента производства катализатора марки R-254 фирмы UOP (ЮОП) в 2010 году, около десяти промышленных установок каталитического риформинга по всему миру применили данный высокотехнологичный продукт.

Первое промышленное использование катализатора марки R-254 описано авторами в работе [29]. В статье говорится о применении данного катализатора компанией NCRA (США) и приводятся данные по его работе. Завод данной компании стал одним из первых использовать катализаторы марок R-34 в 1992 году и R-234 в 2000 году.

Для замены катализатора существует множество причин, таких как разрушение основы катализатора из-за высоких температур, отравление металла на катализаторе ядами, содержащимися в сырье. Другими условиями для перезагрузки являются: запланированная замена устаревшего катализатора и замена с целью экономической выгоды от предстоящей операции, в связи с появлением катализаторов нового поколения, которые повышают активность, улучшают селективность или пропускную способность.

Как сообщается в [29], на установке компании NCRA были явные признаки снижения каталитической активности и селективности катализатора, в частности, уменьшилось производство H_2 , что явилось сигналом для необходимой перезагрузки катализатора. Потеря H_2 была значительной проблемой, поскольку установка риформинга является основным источником водорода на НПЗ. Так же было низким содержание хлора на катализаторе после регенерации, что требовало

увеличения инъекции хлорида. Потеря производительности и проблемы с концентрацией хлора были вызваны тепловым повреждением основы, отравлением металлов и сокращением площади поверхности катализатора, после более чем десятилетней эксплуатации.

NCRA загрузили катализатор R-254 с использованием проверенной и фирменной процедуры компании UOP (ЮОП) перезагрузки "на лету". Процедура позволяет обеспечить бесперебойную переработку сырья, в то время как новый катализатор загружается и старый выгружается.

В таблице 5 приводятся результаты мониторинга первого шестимесячного периода после загрузки катализатора R-254. Самым большим преимуществом стало увеличение выхода водорода.

Таблица 5 – Результаты мониторинга работы катализатора R-254 за первые полгода использования

Показатель	R-234	R-254	Результат замены
Выход C5+	75-76%	76-77%	1-2%
Выход H ₂	190 Нм ³ /м ³	240 Нм ³ /м ³	20%
Активность и температура	Стандарт	+0/-5,6°C	Увеличилась активность
Образование кокса	Стандарт	Уменьшилось	Сокращение коксообразования
Добавление хлорида	Стандарт	Уменьшилось на 20-50%	Сокращение расхода

Как показано в таблице 5, активность катализатора улучшились по сравнению с предыдущим катализатором R-234. NCRA сообщили, что при работе с катализатором R-254 при постоянной пропускной способности, при той же температуре, октановое число продукта риформинга увеличивается на 1 пункт. Операции с новым катализатором также привело к снижению скорости добавления хлорида на 20–50 %.

Еще одной разработкой является катализатор, обеспечивающий более высокий выход целевых продуктов, и изготовленный путем повышения плотности его металлической основы. Катализатор марки R-284 сочетает в себе

плотность и концентрацию хлора, характерную для R-264, и промотор, применяемый при производстве катализаторов марок R-254 и R-274. Данная концепция позволила повысить активность катализатора, а также выход основных продуктов в сравнении с катализатором марки R-254. Катализатор марки R-284 идеально подходит для строящихся установок каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора, используемых на нефтехимических производствах, где планируют получать наибольший процент выхода ароматики и ксилола, за счет улучшенных свойств и производительности.

Разнообразные катализаторы, включая катализаторы фирмы UOP (ЮОП) R-234, R-264 и новые, обеспечивающие высокий выход продуктов, R-254 и R-284 доступны для получения большего выхода, активности и меньшего производства кокса.

На рисунке 7 продемонстрировано развитие промышленного производства катализаторов процесса риформинга бензинов с непрерывной регенерацией компании UOP (ЮОП).



Рисунок 7 – Высокотехнологические разработки компании UOP (ЮОП) при производстве катализаторов риформинга

Помимо фирмы UOP (ЮОП) мировыми производителями катализаторов риформинга с непрерывной регенерацией являются такие известные фирмы, как французская Axens (серии катализаторов CR), Criterion Catalyst Co. (марки катализаторов PR, PS), ExxonMobil (марка KX-190), а также мексиканская компания Instituto Mexicano del Petroleo (марка катализаторов RNA-4) [30-32].

Отечественные разработчики и производители также создают катализаторы, которые не только не уступают по своим качествам зарубежным, но и превосходят их. В таблице 6 приведен мониторинг катализатора серии ШПР. Данная серия катализаторов риформинга разрабатывалась Омским Институтом Проблем Переработки Углеводородов СО РАН [107].

Таблица 6 – Мониторинг работы установки Л-35/11-1000 при загрузке катализатора серии ШПР

Номер пробы	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4	Проба 5
Объем переработанного сырья, т	628000	628000	628000	628000	628000
Расход сырья, м3/час	156,0	156,0	156,0	156,0	156,0
Давление по реакторам, атм.					
P-1	7,00	3,00	10,00	7,00	7,00
P-2	6,00	3,00	9,00	6,00	6,00
P-3	6,00	2,00	9,00	6,00	6,00
P-4	7,00	3,00	10,00	5,00	5,00
Температура входа, °С	480	480	490	450	490
Активность, отн.ед.	0,99	0,96	0,86	1	0,95
Октановое число катализата, пп	100,20	97,90	100,10	90,00	103,80
Выход продукта, % масс.	91,33	91,67	90,96	91,74	88,88
Кокс на катализаторе, % масс.	2,70	2,18	12,62	1,16	2,38
Ароматика % масс.	75,46	74,79	73,68	62,33	76,30
Степень ароматизации	25,59	25,81	24,00	13,56	29,99
Отношение парафины/(нафтены + ароматика) в сырье	1	1,03	1	1	1,17
Содержание водорода в ВСГ, % об.	89,60	90,70	89,70	93,60	90,50

Согласно исследованиям [108], технологические параметры работы катализатора ИППУ варьировались в широком диапазоне значений. Проба под номером один была взята при давлении 6-7 атм и температуре 479-481°С,

активность катализатора при этих параметрах достигла 0,99 у.е. что является хорошим результатом, выход продукта и октановое число составили 91,33% масс. и 100,2 пункта соответственно. Кокс на катализаторе достиг значения в 2,7% об. Результаты достигнуты при значительно более низких температурах.

Как показано в данном разделе, количество марок катализаторов риформинга бензинов и их качество неуклонно возрастает. На экономическую составляющую нефтепереработки оказывает значительное влияние даже относительно невысокое улучшение основных параметров работы катализаторов. Это, прежде всего: активность, селективность или стабильность. Увеличенная насыпная плотность новых катализаторов также способствует уменьшению размера реакторов и регенераторов, и как следствие, сокращению затрат на изготовление, монтаж и эксплуатацию технологического оборудования, суммарную стоимость проекта.

1.5. Выводы по главе 1. Постановка задачи исследования.

Данные приведенные в литературном обзоре показали, что имеется большое количество вариантов промышленной реализации процесса риформинга, в связи с этим образуется ряд нерешенных проблем, связанных с невысокой конверсией, а также высоким уровнем дезактивации существующих катализаторов. Разработка, а также внедрение новых высокотехнологичных катализаторов на установках, спроектированных без учета их эксплуатационных свойств, приводит к неэффективному использованию ресурса катализатора. Представленные выше проблемы можно решить благодаря оптимизации работы действующего оборудования, а также модернизацией технологических линий, устройств и аппаратов. Однако данные способы относятся к экспериментальным, что требует больших временных и материальных затрат за счет планомерного перехода к промышленному внедрению от лабораторных и пилотных испытаний. За счет этого ощущается необходимость в использовании метода

математического моделирования и разработке на его основе компьютерных моделей действующих процессов.

До этого, при создании математической модели процесса риформинга, были приняты в расчет реакционная способность углеводородов, участвующих в основных реакциях данного процесса. Исследования, проведенные в данном направлении работниками кафедры Химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета, продемонстрировали, что на Pt-катализаторах процесса риформинга также образуется кокс рыхлой структуры и при определенных условиях происходит его конверсия. Это определило актуальность разработки нового подхода к моделированию процесса риформинга на основе учета обратимости стадии образования кокса и созданию **новой** методики расчета оптимальной подачи воды в реакторный блок, использование которой позволит снизить интенсивность процесса коксообразования.

Цель диссертационной работы заключается в повышении эффективности технологии риформинга со стационарным и движущимся слоем катализатора за счет снижения коксообразования на поверхности гетерогенных катализаторов путем непрерывной подачи воды и хлороводорода в реакторы и оптимизации конструкции и режима работы вспомогательного оборудования процесса регенерации на основе установленных физико-химических закономерностей превращения кокса.

При достижении поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование процессов каталитического риформинга и регенерации Pt-Re и Pt-Sn катализаторов на установках со стационарным и движущимся слоем.
2. Определение факторов, влияющих на скорость дезактивации катализаторов в течение рабочего цикла.
3. Установление физико-химических закономерностей окисления кокса водой и формирования активных центров на поверхности катализатора в процессе хлорирования на основе результатов опытно-промышленных испытаний установки риформинга.

4. Разработка математического описания процессов горения кокса и оксихлорирования Pt-Sn и Pt-Re катализаторов риформинга. Анализ (с использованием моделей) режимов регенерации катализаторов риформинга с выдачей практических рекомендаций по оптимизации технологического процесса.

5. Разработка технических решений по модернизации реакторного блока установки риформинга с движущимся слоем катализатора в части реконструкции технологического контура для осуществления окислительной регенерации и оксихлорирования.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Объектом проводимого исследования являются реакторы и контуры регенерации процесса каталитического риформинга бензинов, процессы химического превращения углеводородов бензиновой фракции в реакторах риформинга на бифункциональных катализаторах и удаления коксогенных структур в регенераторе, реализованные в различных технологических вариантах и протекающие в нестационарных условиях.

Предметом исследования являются физико-химические закономерности процессов превращения углеводородов в реакторах риформинга бензинов, закономерности дезактивации Pt-Re и Pt-Sn катализаторов на установках со стационарным и движущимся слоем.

Исходными материалами при проведении исследования являлись экспериментальные данные, полученные в процессе эксплуатации промышленной установки каталитического риформинга.

Экспериментальные данные включают в себя технологические параметры (расход сырья, расход водородсодержащего газа, давление, температура), материальный баланс процесса, а также составы водородсодержащего газа (ВСГ), сырья, продукта в широком интервале изменения концентраций компонентов данных потоков.

Основным методом проведения исследований явился метод математического моделирования, применяемый для оптимизации и прогнозирования многостадийного процесса производства высокооктановых компонентов моторных топлив.

Помимо этого, в исследовании использованы методы технологического расчета аппаратов нефтехимической промышленности, а также квантово-химические методы расчета термодинамических характеристик веществ.

2.1 Характеристика установки каталитического риформинга Л-35-11/600 со стационарным слоем катализатора

Производство высокооктановых компонентов автомобильных бензинов путем каталитического риформирования является сложным многоэтапным процессом, который включает в себя взаимосвязанные стадии гидроочистки, риформирования, стабилизации и ректификации. Схема процесса каталитического риформинга на установке Л-35-11/600 (ООО «КИНЕФ») представлена на рисунке 8.

Стабильный гидрогенизат насосами Н-3,4 через фильтры тонкой очистки Ф-2,3, работающими параллельно, подается в тройник смешения с циркулирующим водородсодержащим газом от компрессоров ПК-2,3,105. Концентрация водорода в ВСГ должна быть не менее 75 % об., а расход ВСГ должен быть таким, чтобы кратность циркуляции ВСГ к сырью составляла не менее $1000 \text{ м}^3/\text{м}^3$ *. Необходимый расход циркулирующего водородсодержащего газа поддерживается, как правило, параллельной работой двух поршневых компрессоров. В случае необходимости (при отсутствии резерва компрессоров), схемой предусмотрено подключение в схему циркуляции блока риформинга компрессора блока гидроочистки ПК-4. Для исключения попадания насыщенного сероводородом водородсодержащего газа гидроочистки на блок риформинга компрессор ПК-4, при наличии резерва по блоку гидроочистки, отсекается и отглушается от приемного и выкидного коллекторов риформинга.

Для поддержания оптимальной влажности в циркулирующем водородсодержащем газе (15-50 ppm), в линию гидрогенизата от Н-3,4 после фильтров Ф-2,3 подается паровой конденсат с расходом до 1,6 л/ч от дозирующих насосов ДН-148/1,2 с регулируемым ходом поршня.

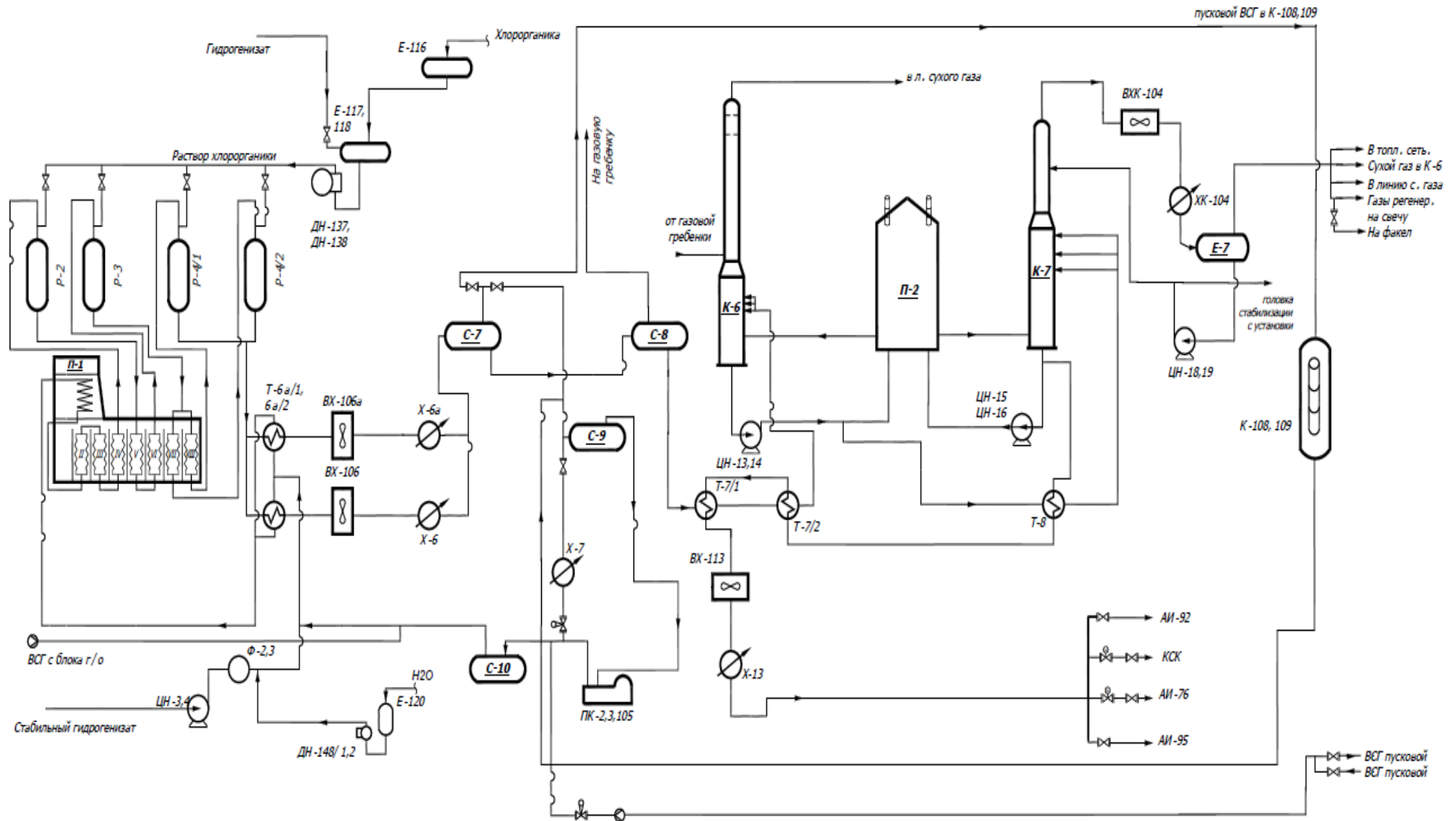


Рисунок 8 – Схема блока каталитического риформинга установки Л-35-11/600

Здесь, Р-2,3,4/1,4/2 – реакторный блок; С-7 – сепаратор высокого давления; С-8 – сепаратор низкого давления; С-9,10 – сепараторы циркулирующего ВСГ; К-6 – адсорбер; К-7 – колонна стабилизации; П-1, П-2 – печи риформинга и стабилизации; К-108,109 – колонны осушки ВСГ; К-3/1,3/2 – отпарные колонны; Е-7 – ёмкость орошения; Е-116,117,118 – емкости для приготовления раствора хлорорганики; Е-120 – емкость для парового конденсата; ЦН-3,4,13,14,15,16,18,19 – центробежные насосы; ДН-137,138,148/1,2 – поршневые насосы; ПК-2,3,105 – поршневые компрессора; Х-6,6а,7,13 – водяные холодильники; ХК-104 – водяной холодильник конденсатор; ВХК-104 – воздушный холодильник конденсатор; ВХ-106,106а,113 – аппараты воздушного охлаждения; Т-6,6а,7/1,7/2,8 – теплообменники; Ф-2,3 – фильтры.

Смесь стабильного гидрогенизата и циркулирующего водородсодержащего газа (далее газосырьевая смесь или ГСС) направляется двумя параллельными потоками в межтрубное пространство теплообменников Т-6/1,2; Т-6а/1,2.

После нагрева газосырьевой смеси в теплообменниках противотоком газопродуктовой смеси из реакторов Р-2,3,4/1,4/2, ГСС проходит конвекционную, а также 2,3,4 радиантные секции печи П-1. При температуре от 460°С до 530°С газосырьевая смесь направляется в реактор Р-2 с радиальным вводом. В реакторе Р-2 протекают в основном реакции дегидрирования нафтендов, что связано с высокой скоростью протекания данных реакций. Дегидрирование нафтендов идет с поглощением тепла, что приводит к значительному понижению температуры газосырьевой смеси. Это обуславливает проведение процесса каталитического риформинга в три ступени с межступенчатым подогревом до необходимых температур в соответствующих камерах печи П-1. После реактора Р-2 температура газосырьевой смеси снижается на 50-80°С и после подогрева в 5 и 6 секциях печи П-1 поступает в реактор Р-3 с радиальным вводом, объем катализатора в котором в 2 раза больше, чем в Р-2. В реакторе Р-3 протекают в основном реакции дегидрирования нафтендов и дегидроциклизации парафинов, также

идущих с поглощением тепла. После Р-3 температура газосырьевой смеси понижается на 20-50°C и после подогрева параллельно в 7 и 8 секциях печи П-1 поступает двумя параллельными потоками в реакторы аксиального типа Р-4/1 и Р-4/2, объем катализатора в которых суммарно в 4 раза больше, чем в Р-2.

В Р-4/1 и Р-4/2 протекают в основном реакции дегидроциклизации, изомеризации и гидрокрекинга парафиновых соединений. В связи с незначительным тепловым эффектом реакций изомеризации и гидрокрекинга температура после Р-4/1, Р-4/2 снижается на 1-30°C.

Для поддержания постоянной активности катализатора на вход в реакторы в газосырьевую смесь подается раствор хлорорганического соединения (трихлорэтилен в смеси со стабильным гидрогенизатором) в количестве от 0,2 до 5 ppm в пересчете на хлор по отношению к сырью. Хлорорганическое соединение из транспортных бочек бочковым насосом закачивается в емкость Е-116. Из емкости Е-116 дозируется мерником и сливается в Е-117,118. Гидрогенизатор поступает в емкость Е-117,118. Раствор хлорорганики подается дозировочными насосами ДН-137,138 из емкостей Е-117,118 с регулируемым ходом поршня.

Два параллельных потока газопродуктовой смеси из реакторов Р-4/1,2 направляются в трубное пространство теплообменников Т-6/2,1, Т-6а/2,1, далее ГПС охлаждаясь, отдает тепло поступающей в межтрубное пространство газосырьевой смеси. Дальнейшее охлаждение смеси происходит в воздушных холодильниках ВХ-106/1,2, ВХ-106а/1,2, водяных холодильниках Х-6,6а, также работающих параллельно, после чего газопродуктовая смесь разделяется на нестабильный катализат и водородсодержащий газ в сепараторе высокого давления С-7, при температуре не более 38°C.

Отделившийся ВСГ с верха сепаратора С-7 проходит приемный сепаратор С-9 и поступает на прием поршневых компрессоров ПК-2,3,105. Сепараторы С-7,9 оборудованы каплеотбойниками для отделения газового конденсата от водородсодержащего газа. При необходимости водородсодержащий газ может быть направлен на осушку от влаги и

сероводорода в адсорберы с цеолитами К-108(109) и затем в приемный сепаратор С-9.

Для регулирования количества подаваемого циркуляционного газа риформинга от ПК-2,3,105 в тройник смешения предусмотрена система перепуска газа с выкида компрессоров на вход приемного сепаратора компрессоров через байпасный холодильник Х-7. При отсутствии необходимости перепуска газа с выкида компрессоров на вход приемного сепаратора компрессоров в течение длительного времени (при байпасировании холодильника), во избежание коррозии трубного пучка производится отключение аппарата из схемы, отглушение по трубному пространству (оборотная вода) с продувкой трубного пучка техническим воздухом с верхней точки аппарата в течение одной рабочей смены. Давление в сепараторе С-9 поддерживается на уровне 16-30 кгс/см².

Избыток водородсодержащего газа с выкида циркуляционных компрессоров риформинга ПК-2,3,105 сбрасывается на выкид или прием циркуляционных компрессоров ПК-1,4 блока гидроочистки с помощью регулятора давления, клапан которого расположен на линии перетока.

Схемой предусмотрена возможность вывода ВСГ с выкида ПК-2,3,105 в пусковую линию через клапан-регулятор расхода для регенерации цеолитов блока осушки в адсорберах К-108,109 или на другие установки риформинга для подпитки при их пуске или активации катализатора.

Жидкая фаза – нестабильный катализат, с низа сепаратора высокого давления С-7 направляется в сепаратор низкого давления С-8, где за счет снижения давления из катализата выделяется углеводородный газ.

Углеводородный газ с верха сепаратора С-8, совместно с газом Е-7 направляется на газовую гребенку, с которой может быть направлен во фракционирующий абсорбер К-6 отделения деэтанзации и стабилизации и далее в линию сухого газа с установки или в топливную сеть установки.

С низа сепаратора С-8 нестабильный катализат через межтрубное пространство теплообменников Т-7/1,2, где нагревается за счет тепла

стабильного бензина, поступает в нижнюю часть фракционирующего абсорбера К-6 для деэтанзации.

Во фракционирующем абсорбере К-6 под давлением 8-13 кг/см² происходит деэтанзация нестабильного катализата. Одновременно, из углеводородного газа, поступающего сюда из С-8 и Е-7, абсорбируются углеводороды ряда С₃-С₄ и выше.

Фракционирующий абсорбер К-6 снабжен 48 тарелками с S-образными элементами (30 однопоточных в верхней части и 18 двухпоточных в нижней части).

Для получения "сухого газа" требуемого качества наверх фракционирующего абсорбера подается необходимое количество доабсорбента (стабильного катализата) на 39 тарелку.

С верха фракционирующего абсорбера К-6 сухой газ выводится с установки в линию сухого газа на ГРП. Деэтанизированный нестабильный катализат с низа абсорбера К-6 поступает на прием насосов Н-13,14.

Часть катализата насосами Н-13,14 через П-2 направляется в нижнюю часть абсорбера.

Балансовый избыток нестабильного катализата (по уровню К-6) с низа колонны насосами Н-13,14 через теплообменник Т-8, где подогревается за счет тепла стабильного катализата, подается на 8,12 или 18 тарелки стабилизационной колонны К-7.

Колонна стабилизации К-7 снабжена 40 тарелками с S-образными элементами (20 однопоточных в верхней части и 20 двухпоточных в нижней части).

Верхний продукт колонны К-7 через воздушный холодильник ВХК-104 и водяной холодильник-конденсатор ХК-104 поступает в емкость орошения Е-7, с температурой 40-150°С.

Нижний продукт емкости Е-7 направляется на прием насосов Н-18,19, с выкида которых часть головки направляется на орошение колонны К-7, а

балансовый избыток (по уровню в емкости Е-7) выводится с установки в линию головки стабилизации (вместе с бензин-отгоном блока отпарки гидрогенизата).

Подогрев низа колонны К-7 до 245°C осуществляется за счет циркуляции части стабильного катализата насосами Н-15,16 через П-2.

Балансовый избыток стабильного катализата (по уровню в колонне К-7) поступает в трубный пучок теплообменника Т-8, где отдает тепло нестабильному катализату, направляемому насосами Н-13,14 на загрузку в К-7 и далее в трубные пучки Т-7/2,1, где отдает тепло нестабильному катализату, направляемому из сепаратора С-8 в колонну К-6. После его охлаждения в аппарате воздушного холодильника ВХ-113, а также водяном теплообменнике Х-13 отводится с установки.

Стабильный риформат выводится с установки и поступает на установку суммарных ксилолов в линии КСК или А-95, или на ТСБ в линии бензинов А-92, А-76.

Помимо этого, на вход в реактор Р-2 подается хлорорганическое соединение с целью поддержания необходимой активности катализатора в период его работы. Реализована подача хлорорганики на вход реакторов Р-3, 4/1,2.

Количество хлорорганического соединения, подаваемого в реакторы, определяется расчетом весового количества хлора на перерабатываемое сырье в зависимости от содержания влаги в циркулирующем водородсодержащем газе риформинга.

Увлажнение системы каталитического риформинга проводится постоянно для поддержания влажности в циркуляционном водородсодержащем газе после сепараторов С-7 и С-9 в пределах 15-25 ppm.

Увлажнение производится паровым конденсатом, заливаемым в емкость Е-120 и подаваемым дозировочными насосами ДН-148/1,2 в трубопровод стабильного гидрогенизата после фильтров Ф-2,3. Вода должна подаваться с расходом от 3 до 5 ppm в пересчете на весовой расход сырья.

Осушка циркуляционного водородсодержащего газа блока риформинга осуществляется периодически, при повышении влажности водородсодержащего газа выше рекомендуемых пределов, на цеолитах в адсорберах-осушителях при температуре до 45°C и давлении до 30 кг/см², с целью снижения попадания влаги на катализатор и вымывания хлора, являющегося промотором катализатора риформинга.

Циркулирующий водородсодержащий газ блока риформинга, при необходимости его осушки, с верха сепаратора высокого давления С-7 направляется на осушку цеолитами в адсорбер-осушитель К-108 или К-109. Адсорберы-осушители могут работать и параллельно. При процессе осушки водородсодержащий газ проходит слой цеолитов сверху вниз.

Осушенный водородсодержащий газ с низа адсорбера-осушителя К-108,109 направляется в сепаратор блока риформинга С-9, откуда подается на прием компрессоров ПК-2,3,105. Схемой предусмотрено байпасирование адсорберов-осушителей при пониженном содержании влаги в циркуляционном водородсодержащем газе. В этом случае водородсодержащий газ направляется из сепаратора С-7 непосредственно в сепаратор С-9.

По мере насыщения цеолитов влагой рабочий осушитель переключается на регенерацию, а адсорбер со свежими цеолитами включается в работу.

Материальный баланс установки Л-35-11/600 показан в таблице 7.

Таблица 7 – Материальный баланс установки каталитического риформинга
Л-35-11/600

Технологические потоки		Расход	
		кг/ч	% масс.
Пришло:			
1	Сырье, в т.ч.		
	Фракция 105-127°C	47916	100
Всего:		47916	100,00
Получено:			
1	ВСГ	3800	7,93
2	Углеводородный газ	1508	3,15
3	Катализат	37466	78,2
4	Рефлюкс	4840	10,1
5	Потери	300	0,62
Всего:		47916	100,00

Технологические параметры работы, составы сырья и продуктов процесса риформинга изменяются в широком интервале (таблицы 8, 9, рисунки 9, 10 соответственно).

В данной работе проанализированы изменения технологического режима работы установки Л-35-11/600. Из данного анализа следует, что после проведения последней регенерации катализатора RG-682A (ноябрь 2015 года) установка работала на широкой фракции вплоть до 07.02.16г. Температура и давление процесса изменялись в интервале от 482°C до 493°C и 21,5-24,5 кгс/см² соответственно.

Характер изменения температуры процесса при переработке различных типов сырья в зависимости от объема переработанного сырья показан на рисунках 9 и 10.

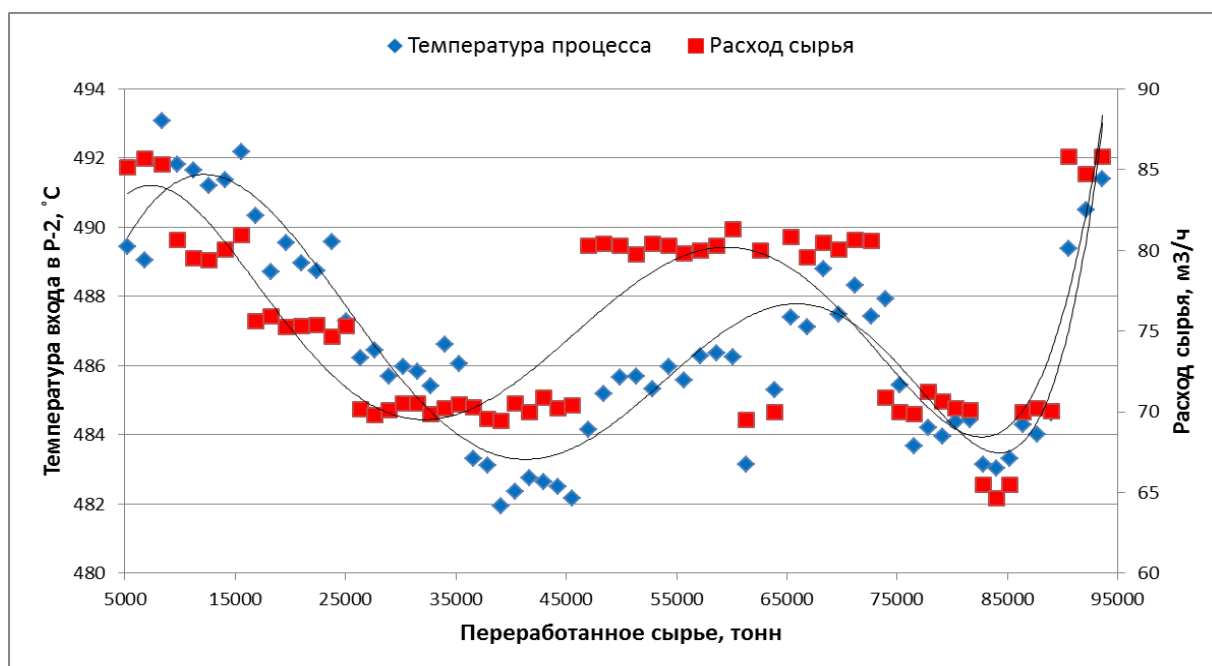


Рисунок 9 – Характер изменения температуры процесса в зависимости от объема переработанного сырья и загрузки установки при переработке фр.85-180°C

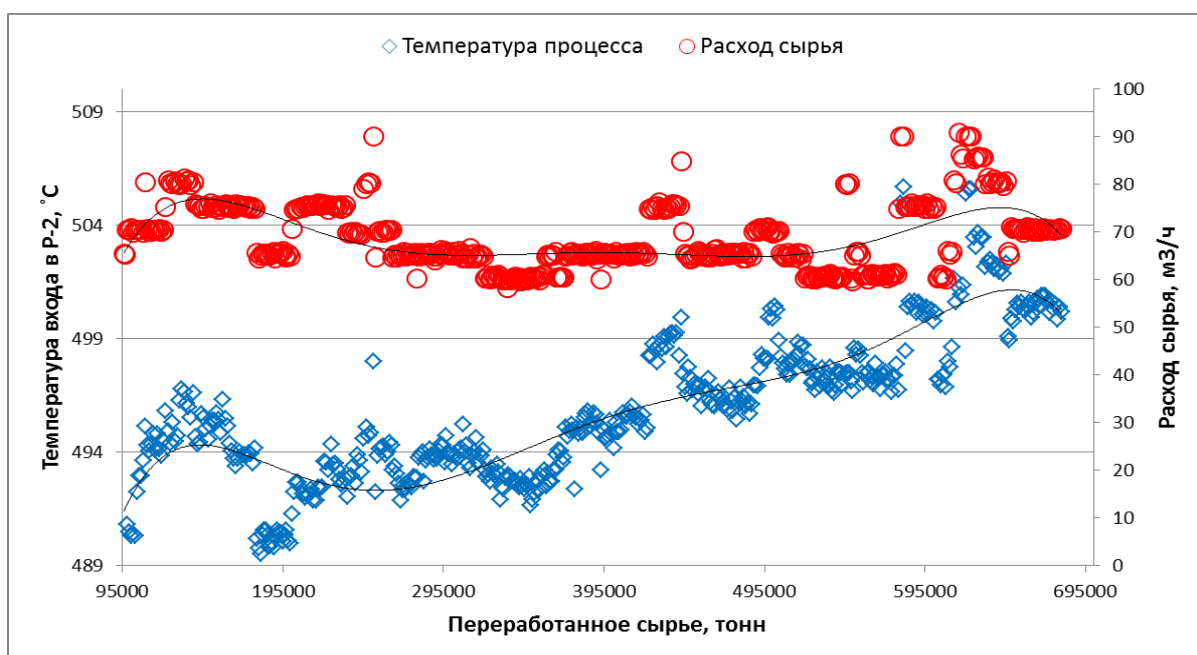


Рисунок 10 – Характер изменения температуры процесса в зависимости от объема переработанного сырья и загрузки установки при переработке фр.105-127°С

С 17.02.2016г. по 01.07.2017г. в качестве сырья на установке перерабатывалась фракция 105-127°С.

Как показано на рисунках 9 и 10, при переработке узкой фракции температура процесса выше, и изменяется в интервале 490-506°С в зависимости объема переработанного сырья. Также наблюдается неуклонный рост температуры процесса по мере увеличения количества переработанного сырья. Повышением температуры компенсируется снижение активности катализатора за счет увеличения коксообразования на его активной поверхности в процессе эксплуатации.

Сырьем процесса риформинга на установке Л-35-11/600 (ООО «КИНЕФ») является бензиновая фракция 85-180°С, которая поступает с блока вторичной ректификации бензиновых фракций установки суммарных ксилолов (СК). При производстве высоко-ароматизированного катализата сырьем данной установки каталитического риформинга является фракция 105-127°С.

В таблицах 8 и 9 представлен углеводородный состав сырья (фракции 85-180°С и 105-127°С) и углеводородный состав получаемого катализата.

Таблица 8 – Углеводородный состав сырья и катализата при переработке фракции 85-180°C

Номер пробы	Проба 1		Проба 2		Проба 3	
Компоненты	Сырье	Катализат	Сырье	Катализат	Сырье	Катализат
Парафины	23,39	9,86	23,54	9,47	22,68	9,37
Изопарафины	33,38	25,57	33,09	25,97	32,56	25,90
Ароматика	13,97	61,86	14,05	62,26	12,37	62,55
Нафтенy	28,39	2,33	28,41	1,88	31,60	1,86
Олефины	0,13	0,35	0,19	0,15	0,26	0,20
Неидентиф. углев-ды	0,74	0,03	0,72	0,29	0,53	0,12

Таблица 9 – Углеводородный состав сырья и катализата при переработке фракции 105-127°C

Номер пробы	Проба 4		Проба 5		Проба 6		Проба 7	
Компоненты	Сырье	Катализат	Сырье	Катализат	Сырье	Катализат	Сырье	Катализат
Парафины	26,41	8,23	23,21	8,34	27,77	8,68	26,89	8,22
Изопарафины	32,57	23,66	36,28	23,42	32,44	23,55	33,16	22,71
Ароматика	5,27	66,44	3,24	66,56	4,89	66,09	4,93	67,35
Нафтенy	35,53	1,49	37,18	1,46	34,88	1,38	34,95	1,28
Олефины	0,14	0,12	0,06	0,20	0	0,18	0,03	0,36
Неидентиф. углев-ды	0,08	0,06	0,03	0,02	0,02	0,12	0,04	0,08

Исходя из данных таблиц 8 и 9, можно сказать, что при переработке широкой фракции (85-180°C) составы сырья и катализата практически не изменялись. Содержание изопарафиновых и нафтенowych углеводородов в сырье 85-180°C составило 32,5-33,4% и 28-31% масс. соответственно. Содержание ароматических углеводородов в катализате изменялось в пределах 62-63% масс.

При использовании в качестве сырья фракции 105-127°C, в которой содержание парафиновых и нафтенowych углеводородов гораздо выше, чем во фракции 85-180°C (26-27% масс. и 35% масс. вместо 22-23% масс. и 28-30% масс. соответственно), в катализате преобладают ароматические углеводороды (66–67% масс.).

Таблица 10 – Состав ВСГ

Компонент	ВСГ-1	ВСГ-2	ВСГ-3	ВСГ-4	ВСГ-5	ВСГ-6	ВСГ-7	ВСГ-8
	% масс.							
Водород	80,8	81,3	83,2	83,1	80,6	82,2	82,6	80
Метан	8,97	8,32	8,20	7,29	9,75	7,66	8,46	9,7
Этан	5,12	5,04	4,64	4,55	5,65	4,87	4,98	5,40
Этилен	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002
Пропан	3,41	3,48	2,82	3,1	3,3	3,2	2,8	3,02
Пропилен	0,005	0,006	0,002	0,006	0,004	0,006	0,005	0,005
Изобутан	0,74	0,74	0,59	0,70	0,57	0,73	0,56	0,53
Норм.бутан	0,53	0,64	0,32	0,64	0,28	0,68	0,44	0,35
Бутилены	0,004	0,005	0,006	0,006	0,004	0,006	0,005	0,003
Изопентан	0,17	0,3	0,07	0,23	0,02	0,25	0,2	0,06
Норм.пентан	0,03	0,05	0,02	0,07	0	0,08	0,02	0,01
Пентены	0,03	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001
Сумма C6 и >	0,09	0,09	0,21	0,12	0,01	0,13	0,01	0,01

Как видно из таблицы 10 содержание водорода в ВСГ варьируется в интервале – от 80,5 до 83,2% масс.

Проанализировав таблицы 8-9 можно сделать вывод, что состав исходного сырья в заметной степени влияет на качество конечного продукта и играет существенную роль в процессе каталитического риформинга. Как видно из вышеприведенных таблиц, каждый тип сырья имеет в своем составе различное содержание парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов. Величина отношения парафины/(нафтены+ароматика) в сырье, влияет на такие показатели, как октановое число и выход катализата. Используемая моделирующая программа позволяет количественно оценить данное влияние.

На рисунке 11 графически представлено влияние показателя содержания парафины/(нафтены+ароматика) в исходном сырье на октановое число продукта.

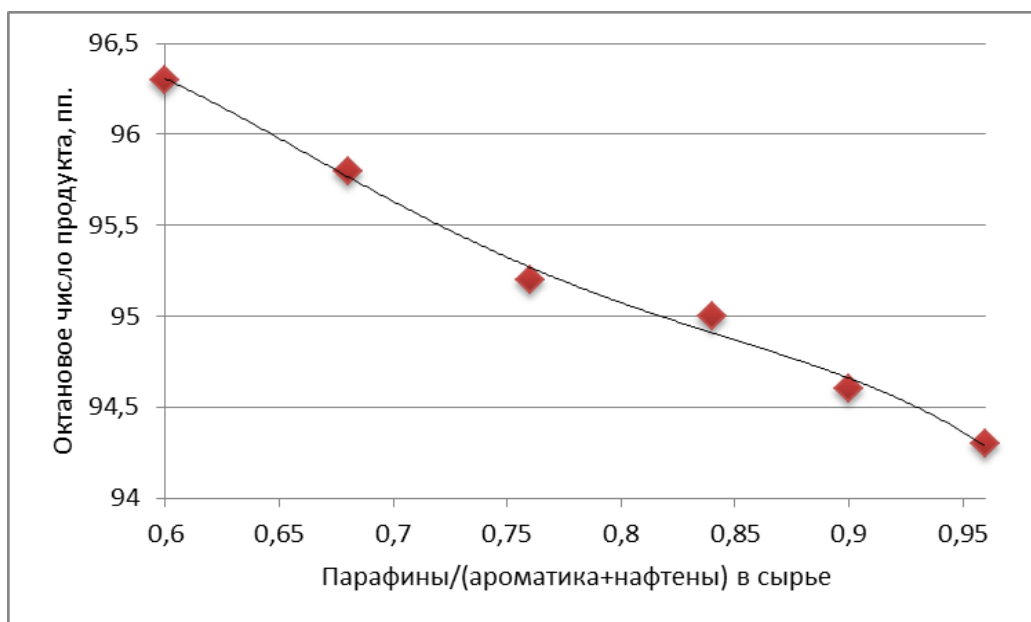


Рисунок 11 – Зависимость октанового числа катализата от содержания парафины/(нафтены+ароматика) в сырье процесса

По полученным данным можно сделать вывод о том, что с увеличением в составе сырья отношения парафины/(нафтены+ароматика) уменьшается выход конечного продукта и его октановое число. Это объясняется тем, что высокое содержание нафтенов в поступающем сырье и их последующая ароматизация, которая происходит с более высокой скоростью, способствует образованию ароматических углеводородов в больших количествах, относительно соответствующих парафинов. Следовательно, парафины далее не ароматизируются, протекают только процессы их изомеризации и гидрокрекинга.

Кроме того, чем меньше содержание в составе сырья нафтенных и больше парафинов, тем более жесткие условия процесса необходимы, для получения риформата с заданным октановым числом или выходом ароматических углеводородов. Соответственно увеличивается выход газообразных углеводородов и снижается выход жидкого продукта.

Выявленные закономерности превращения углеводородов, такие как: преобладающая роль реакций изомеризации и дегидрирования, которая обусловлена бифункциональной природой катализатора, а также вклад в

изменение состава стабильного гидрогенизата должны быть учтены при разработке схемы превращений углеводородов в ходе протекания реакций процесса риформинга.

2.2 Характеристика установки каталитического риформинга Л-35-11/1000 с непрерывной регенерацией катализатора

Назначением установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора Л-35-11/1000 является получение высокооктанового дебутанизованного риформата, применяемого в качестве высокооктанового компонента товарных бензинов.

Объем переработки сырья установки (прямогонной бензиновой фракции 80-180°C) составляет 1млн.т/год.

Введенная в 1976 году в эксплуатацию установка Л-35-11/1000 в 2005 году была реконструирована, построен новый блок риформинга с непрерывной регенерацией катализатора.

Установки делится на три блока:

Блок гидроочистки поступающего сырья состоит из:

- реакторного блока (каталитическое превращение серосодержащих, азотосодержащих, кислородсодержащих веществ);
- блока стабилизации гидрогенизата (отпарка сероводорода, аммиака, растворённых газов и водяного пара);

Блок риформинга с непрерывной регенерацией катализатора состоит из:

- реакторного блока (каталитическое превращение гидроочищенной бензиновой фракции с целью получения высокооктанового компонента бензина и ВСГ);

- блока реконтакта балансового газа;
- блока стабилизации катализата;

Блок непрерывной регенерации катализатора риформинга состоит из:

- блока регенерации;

- блока защелачивания газов регенерации.

В период проведения исследования особая роль была уделена блоку непрерывной регенерации катализатора, проведены конструктивные расчеты оборудования, применяемого для проведения непрерывной регенерации катализатора. В таблице 11 представлены технологические параметры работы блока НРК (непрерывной регенерации катализатора). На установке используется Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ катализатор марки R-264 фирмы ЮОП (UOP).

Таблица 11 – Технологические параметры работы блока НРК

Содержание оксида Al	98,5% масс.
Содержание Pt	0,290% масс.
Содержание соединений Cl	1,1% масс.
Условный d	1,6 мм
Насыпная плотность при циркуляции	540 кг/м ³
Кратность циркуляции	895 кг/ч
Единовременная загрузка катализатора	89500 кг
Количество кокса до регенерации	4,13% (36,96 кг)
Количество кокса после регенерации	0,04% (5,37 кг)
Секция выжига кокса	
Температура газа на входе в зону	470-490°C
Температура газа на выходе из зоны	510°C
Содержание кислорода в газе	1% об.
Секция оксихлорирования	
Температура секции	565°C
Содержание кислорода в воздухе	21% об.
Содержание хлора в регенерированном катализаторе (трихлорэтилен)	1,1-1,2% масс.
Содержание хлора на отработанном катализаторе	0,9% масс.

Принципиальная схема блока регенерации катализатора установки Л-35-11/1000 представлена на рисунке 12.

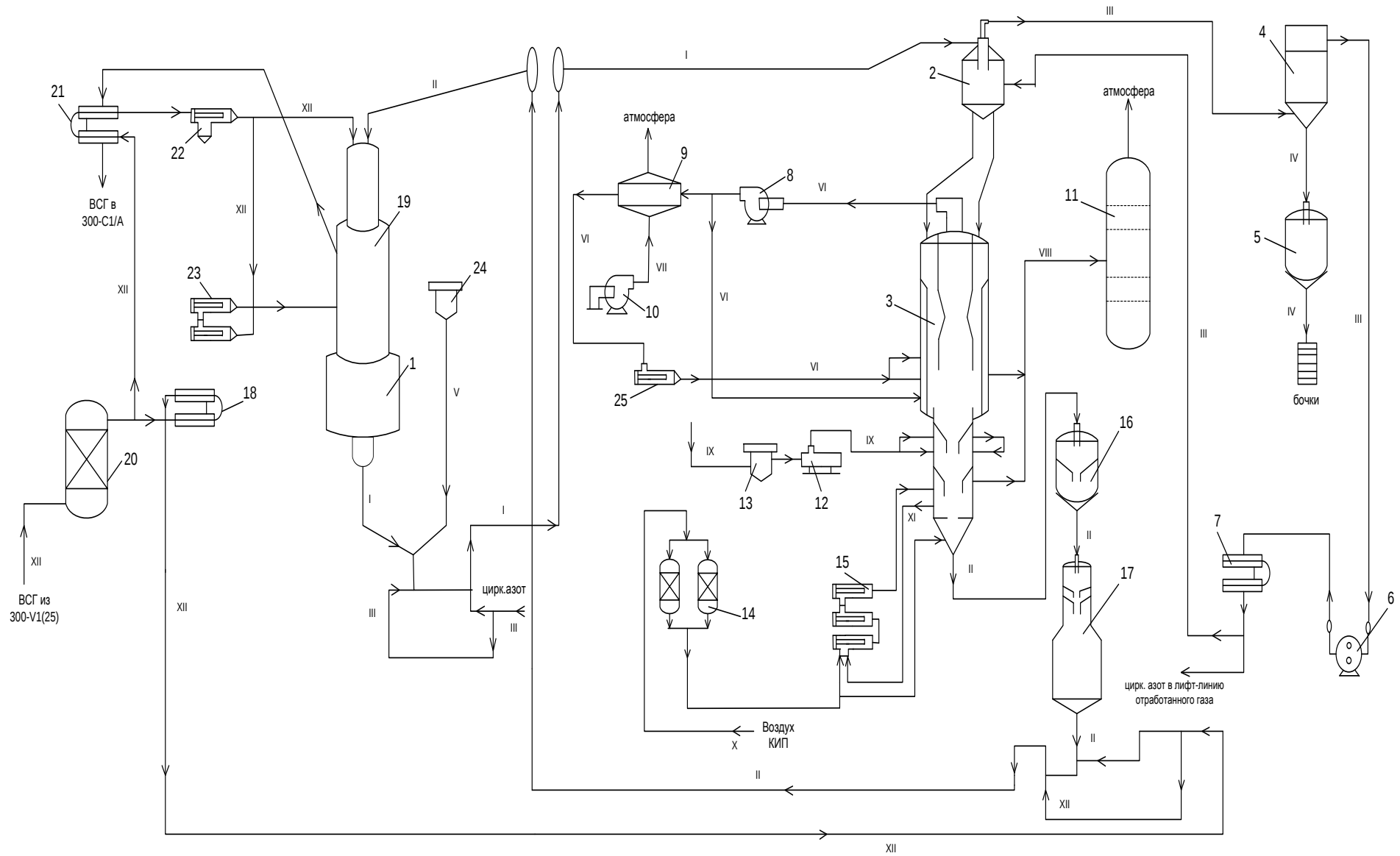


Рисунок 12 – Принципиальная схема процесса регенерации катализатора

Здесь, 1,19 – реакторы риформинга; 2 – бункер освобождения; 3 – регенерационная колонна; 4 – пылесборник; 5 – бункер сбора мелких фракций; 6,8,10 – газодувка; 7 – водяной холодильник; 9 – аппарат воздушного охлаждения газов регенерации; 11 – скруббер; 12 – дозировочный насос; 13 – ёмкость перхлорэтилена; 14 – осушитель; 15 – электронагреватель; 16 – затворный барабан; 17 – воронка-затвор; 18 – нагреватель бустерного газа; 20 – сепаратор бустерного газа; 21 – теплообменник редукционного газа; 22,23 – нагреватель; 24 – воронка добавления катализатора.

Потоки: I – отработанный катализатор; II – катализатор после регенерации; III – дополнительный поток циркулирующего азота; IV – катализаторная мелочь; V – свежий катализатор; VI – газ регенерации; VII – свежий воздух; VIII – балансовый избыток газа; IX – перхлорэтилен; X – воздух КИП; XI – газ из зоны охлаждения; XII – ВСГ из сепаратора 2 ступени компримирования блока платформинга.

Отработанный катализатор из реактора 1 самотеком поступает в коллектор катализатора, который автоматически обеспечивает равномерный отвод катализатора из реактора.

Катализатор из коллектора катализатора перетекает противотоком восходящему циркулирующему потоку азота – лифт-газу, в L-клапан отработанного катализатора. В L-клапане потоки первичного и вторичного лифт-газа, подаваемого газодувкой псевдоожижают катализатор и поднимают его по линии подъёма отработанного катализатора в бункер освобождения 2, расположенный над регенерационной колонной 3.

В бункере освобождения 2 дополнительным потоком циркулирующего азота катализаторная мелочь отделяется от основной массы катализатора и переносится газом отсеивания в пылесборник 4.

Из пылесборника 4 катализаторная мелочь выгружается через бункер сбора мелких фракций катализатора 5 в бочки.

Циркулирующий азот из пылесборника 4 поступает на прием газодувки лифт-газа 6 и после охлаждения в водяном холодильнике 7 до температуры

38°C делится на два потока и поступает: первый поток - в качестве лифт-газа в лифт-линию отработанного катализатора, второй поток - в качестве газа отсеивания в бункер освобождения 2.

Для восполнения потерь катализатора, выводимого в виде катализаторной пыли, в систему блока НРК периодически добавляется свежий катализатор. Катализатор загружается в воронку добавления катализатора 24 непосредственно из бочек. Далее катализатор под действием силы тяжести перетекает в L-клапан отработанного катализатора, откуда подаётся в бункер освобождения 2.

Из бункера освобождения 2, закоксированный катализатор самотёком направляется в колонну регенерации 3. В расположенной в верхней части колонны регенерации зоне выжига, происходит процесс удаления кокса с поверхности катализатора.

Катализатор образует кольцеобразный слой, поступая в зону выжига и стекая между внутренним коническим и вертикальным наружным экраном.

Способ подачи горячего газа регенерации с низкой концентрацией кислорода - радиальный от периферии к центру через слой катализатора.

Удаление кокса с поверхности катализатора происходит в процессе его движения вниз и заканчивается, после того как катализатор покинет зону горения.

При выжиге кокса образуется газ, который смешиваясь с кислородсодержащим газом, поступающим из зоны оксихлорирования, с температурой 522°C направляется на вход газодувки 8 с верха колонны регенерации 3. Газодувка отвечает за циркуляцию газа регенерации в зоне выжига кокса регенератора 3.

Для снятия избытка тепла, большая часть горячего циркуляционного газа регенерации, который образуется в процессе горения кокса, после газодувки 8 направляется в аппарат воздушного охлаждения газов регенерации 9. При помощи воздуходувки 10 осуществляется подача воздуха в аппарат воздушного охлаждения газов регенерации 9.

Охлажденный до температуры 460-490°C в аппарате воздушного охлаждения 9 циркуляционный газ регенерации поступает обратно в зону выжига кокса регенератора 3, избыток газов регенерации поступает в скруббер 11 на очистку.

Далее, после зоны выжига кокса, катализатор направляется в зону нагрева. Горячий газ регенерации, подаваемый в радиальном направлении газодувкой 8, нагревает катализатор до температуры процесса оксихлорирования. Остаточный кокс также выжигается в этой зоне, в том случае если имеет место проскок кокса.

Перемещаясь сверху вниз в цилиндрическом слое, который образован кольцеобразной перегородкой, катализатор направляется в зону оксихлорирования из зоны нагрева.

Горячий воздух из зоны прокалки поднимается снизу-вверх в область, находящуюся за кольцеобразной перегородкой, куда через распределительные устройства подаётся на смешение хлорирующий агент. Полученный хлорсодержащий газ поднимается вверх через слой катализатора и выходит в зоне выжига.

В качестве хлорирующего агента применяется перхлорэтилен, подаваемый в зону оксихлорирования дозировочным насосом 12 из емкости 13.

Из зоны оксихлорирования катализатор поступает в зону прокалки противотоком горячему воздуху прокалки, который поднимается вверх через слой катализатора.

Газ прокалки - это воздух, поступающий из нижележащей зоны охлаждения, в который добавляется из осушителя 14 воздух КИП, нагретый в электронагревателях 15 до температуры 540-590°C.

Воздух КИП, прежде чем поступить в регенерационную колонну 3, осушается в осушителе воздуха 14. Воздух КИП из заводской сети поступает в предварительный фильтр, где очищается от следов масла, и далее - в одну из влагопоглощительных камер 14, находящейся в эксплуатации. Вторая влагопоглощительная камера в это время работает в режиме регенерации.

Регенерация влагопоглотителя осуществляется продувкой сухим воздухом. Управление режимами регенерации и эксплуатации осуществляется автоматически и контролируется на локальной панели управления.

Воздух КИП на выходе из осушителя воздуха фильтруется, где очищается от частиц влагопоглотителя, и делится на два потока:

- первый поток подаётся через воздухонагреватели 312-Н4/Н4С в зону прокали;
- второй поток подаётся в зону охлаждения.

Из зоны прокали катализатор поступает в зону охлаждения. Воздух в зону охлаждения подаётся из осушителя воздуха 14.

Газ из зоны охлаждения на выходе из регенерационной колонны 3 поступает на смешение с осушенным воздухом КИП из осушителя 14, затем нагревается в воздухонагревателях 15 и подаётся в зону прокали регенерационной колонны 3.

Из регенерационной колонны 3 регенерированный, охлажденный до температуры 125-175°C, катализатор под действием силы тяжести перетекает в затворный барабан 16 противотоком потоку азота.

Катализатор из затворного барабана 16 перетекает в зону сепарации воронки-затвора 17, из зоны сепарации в зону затворного бункера и далее в расходную зону воронки-затвора 17.

Из расходной зоны воронки-затвора 17 катализатор небольшими порциями непрерывно перемещается в L-клапан регенерированного катализатора, куда подаётся лифт-газ - водородсодержащий газ, из нагревателя бустерного газа 18.

В L-клапане потоки первичного и вторичного лифт-газа псевдоожижают катализатор и поднимают его по линии подъёма регенерированного катализатора в зону восстановления 19, расположенную над первым реактором платформинга.

Водородсодержащий газ на блок непрерывной регенерации катализатора поступает из сепаратора второй ступени компримирования блока

платформинга, проходит через сепаратор бустерного газа 20 и направляется:

- первый поток - в качестве лифт-газа в систему L-клапана регенерированного катализатора через нагреватель бустерного газа 18, где нагревается водяным паром до температуры 115-195°C;

- второй поток - в качестве газа восстановления в зону восстановления катализатора 3 через теплообменник редукционного газа 21, нагреватели 22,23.

На выходе из нагревателя 18 поток водородсодержащего газа направляется в подъёмную линию регенерированного катализатора.

Газ восстановления перед подачей в зону восстановления 19 нагревается до температуры 262°C в теплообменнике редукционного газа 21, затем в электронагревателе 21 до температуры 350-400°C.

На выходе из нагревателя 21 газ восстановления делится на два потока:

- первый поток с температурой 350-400°C и давлением 1,24 МПа (12,4 кг/см²) подается в верхний цилиндрический слой катализатора зоны восстановления 19 и перемещается параллельно катализатору;

- второй поток нагревается в нагревателе 23 и с температурой 455-550°C и давлением 0,94 МПа (9,4 кг/см) подаётся в нижний цилиндрический слой катализатора зоны восстановления 19 и перемещается противотоком потоку катализатора.

Катализатор самотёком опускается через два цилиндрических слоя зоны восстановления, разделённых между собой областью для отделения газа, и поступает в верхнюю часть первого реактора.

Отдуваемые газы регенерации (балансовый избыток газа регенерации) из регенерационной колонны 3 перед сбросом в атмосферу очищаются (промываются) от хлористых соединений 1% раствором щелочи.

Применяемый катализатор, отличающийся более низкой концентрацией платины, и характеризующийся повышенной активностью, а также стабильностью удельной поверхности, обеспечивает максимальный выход целевых продуктов, а также низкие затраты на сам катализатор. Применяемый катализатор обладает высокой селективностью получения ароматических

углеводородов, высокой устойчивостью к большому количеству циклов регенерации, улучшенным удержанием хлора на катализаторе.

2.3 Метод математического моделирования

Моделирующие программы, имеющие высокую точность прогноза параметров технологического процесса, позволяют проводить вычислительные эксперименты для этих процессов, без больших временных и материальных затрат, а также решать задачи и проблемы, возникающие при разработке и эксплуатации высокотехнологичных процессов нефтегазопереработки [33].

Использование метода математического моделирования позволяет решать проблемы при повышении ресурсоэффективности используемого реакторного оборудования процесса каталитического реформирования углеводородов. Метод математического моделирования является в настоящее время одним из самых актуальных научных направлений для оптимизации режимов использования промышленных реакторов. В литературе активно обсуждались различные кинетические модели процесса каталитического риформинга [34-41].

В процессе математического моделирования промышленная каталитическая система представляется совокупностью процессов и явлений различного масштаба: процессы, протекающие в слое и зерне катализатора, кинетика и термодинамика химических превращений, химические процессы в масштабе реактора, а также в технологической системе [80-87].

Математическая модель, является основой для каждой моделирующей системы, полученной на основе статистических, корреляционных, формализованных технологических данных, а также физико-химических моделей [88-89].

Модели, которые были разработаны на основе кинетики и механизма превращения углеводородов на катализаторе, являются наиболее надежными. Часто используемые на практике формализованные математические модели,

которые были реализованы обработкой статистической информации, не пригодны для прогнозирования промышленных процессов в динамике [42].

Анализ априорной информации о технологических процессах, которые протекают в каталитическом реакторе, является первоочередным этапом при разработке математической модели любого современного процесса нефтепереработки, а также всей нефтехимической отрасли.

Процесс формирования кинетической модели многокомпонентных реакций протекающий на катализаторе можно назвать следующим этапом разработки. Максимальный учет реального поверхностного механизма, протекающего в кинетической модели, приводит к увеличению числа кинетических параметров и усложнению ее формы. Далее, исключая потерю чувствительности к изменениям компонентного состава используемого сырья, а также с учетом применяемых катализаторов и реакционной способности компонентов, применяется обоснованная формализация механизма протекающих реакций. Метод группового агрегирования, который подразумевает под собой объединение в один псевдокомпонент определенных групп углеводородов и представляет каждую группу в виде компонента с непрерывным составом, используется с целью уменьшения размерности системы уравнений, описывающих превращение многокомпонентной смеси. Таким образом, в рассматриваемых процессах учитывается непостоянство состава сырья [90-91].

Принцип группового объединения углеводородов на основе близости их реакционной способности, которая обусловлена детонационной стойкостью, является основой агрегирования компонентов для процессов получения прямогонных бензинов и продуктов их вторичной переработки. Основным отличием от метода агрегирования по гомологическим группам, является учет октанового числа, который является основной характеристикой конечного продукта при производстве товарных бензинов. В качестве примера можно привести углеводороды: 2-метилпентан и 2,4-диметилбутан, они относятся к одной гомологической группе (изоалканы C_6), при этом их октановые числа

отличаются на 30 пунктов. Изопарафиновые углеводороды C_6-C_7 также имеют различия по своей детонационной стойкости [92].

Математическая модель риформинга углеводородов на Pt-содержащих катализаторах основанная на такой схеме реакций между псевдокомпонентами, позволила учесть последствия изменения состава перерабатываемого сырья.

Основные химические превращения, протекающие на катализаторе, такие как: дегидроциклизация парафинов, изомеризация нафтенов и парафинов, дегидрирование нафтенов, образование непредельных углеводородов, образование кокса на катализаторе, крекинг и гидрогенолиз включены в математическую модель процесса каталитического риформинга бензинов, представленного на рисунке 13, основанную на кинетической схеме превращений компонентов [93-95].

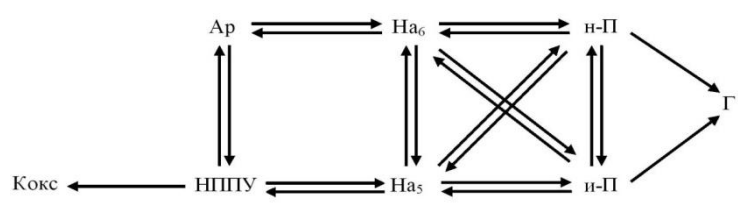


Рисунок 13 – Формализованная схема превращений углеводородов

Здесь, НППУ – непредельные промежуточные продукты уплотнения; Г – газ; Ар – ароматические углеводороды; Na_5 – цикlopентаны; Na_6 – циклогексаны; н-П – нормальные парафины; и-П – изопарафины.

Решением обратной кинетической задачи определяются константы скоростей всех реакций, с этой целью применяются углеводородные составы сырья и продуктов реакций, а также параметры технологического режима на промышленной установке.

Изменение активности катализатора в процессе его промышленной эксплуатации обуславливает нестационарный характер протекания процесса каталитического риформинга [111].

На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Национального исследовательского Томского политехнического университета разработана компьютерная моделирующая программа «Aktiv», ее целью является расчет и мониторинг протекания процесса каталитического риформинга бензинов в реакторах со стационарным слоем катализатора. Данная программа дает возможность решить вышеперечисленные задачи [46]. Основой программы является нестационарная кинетическая модель риформинга, которая позволяет учитывать, как и изменение состава перерабатываемого сырья, так и физико-химические закономерности превращения углеводородов на поверхности Pt-Re катализаторов [47].

Основными достоинствами данной моделирующей системы являются: возможность ее использования для проведения исследований по влиянию состава сырья на качество получаемого продукта, а также прогнозирование работы промышленной установки при изменении параметров технологического режима.

Помимо этого, программа позволяет рассчитывать количество кокса на катализаторе в зависимости от условий процесса и количества переработанного сырья.

2.4 Квантово-химический метод расчета термодинамических параметров

Различные методы исследований позволяют найти такие параметры, как: энтропия, энтальпия и энергия Гиббса, таким образом, проведя термодинамический анализ. Помимо этого, они определяют возможность протекания химических реакций, при условиях процесса заданных ранее. При использовании справочников отсутствует возможность исследовать протекание реакций при изменении давления процесса, а зачастую количество описанных в них компонентов сильно ограничено.

Энтропийно-информационный метод моделирования и метод термодинамического подобия также предоставляют возможности для

определения термодинамики. Минусом данных методов являются большие временные затраты, а также трудоемкость при их использовании.

Квантово-химические методы расчета используются в настоящее время чаще всего при проведении данных исследований, они реализованы в таких программных пакетах как HyperChem и Gaussian. Основу этих методов составляют расчеты электронной структуры молекул, при помощи решения уравнения Шредингера. С помощью квантово-химических методов расчета предлагается определять молекулярные свойства химических систем (спектральные характеристики, структура, энергия, параметры ядерного магнитного резонанса, термохимические параметры, и т.д.). Данные методы не имеют жесткой привязки к конкретным классам органических веществ, что дает возможность учесть большое количество различных эффектов, например: конфигурацию электронных орбиталей, эффекты сопряжения двойных связей, колебательные и вращательные движения атомов. Так как, нет ни одного точного компьютерного решения уравнения Шредингера для одной, пусть даже самой небольшой системы, при помощи различных математических приближений в процессе решения уравнения Шредингера определяется большое разнообразие электронно-структурных методов.

Самым распространенным средством проведения неэмпирических квантово-химических расчетов в настоящее время является программный пакет Gaussian. Данный комплекс предоставляет целый ряд методов расчета необходимой электронной структуры.

При проведении расчетов термодинамических характеристик реакций окисления аморфного кокса водой был применен программный продукт Gaussian, он реализует квантово-химические методы расчета реакций при протекании процесса каталитического риформинга. Модели веществ, которые участвуют в реакциях, были построены при помощи программы GaussView. В качестве метода расчета в данной работе был использован метод теории функционала плотности DFT.

2.5 Физико-химические методы исследования характеристик нефтяных фракций

Физико-химическими методами исследования условно можно назвать большое количество способов количественного и качественного определения веществ. Данные методы основаны на законах физики и физической химии.

Для решения поставленных задач в работе использовались методы газовой и газожидкостной хроматографии. Хроматографические методы исследования не имеют альтернативы при анализе сложных многокомпонентных систем за относительно короткие сроки. Также эти методы довольно универсальны и позволяют проводить анализ и разделение самых различных смесей от низкокипящих газов до смесей жидких и твердых веществ с различной температурой кипения. Еще одним безусловным плюсом является высокая точность проводимых исследований при использовании пробы малого размера, что по существу является методом микроанализа. В большинстве случаев данные методы применялись для исследования характеристик сырьевых и продуктовых потоков:

- Определение индивидуальных компонентов в катализате;
- Определение ароматических углеводородов в составе стабильного катализата;
- Определение плотности сырья и продуктов на выходе с установки;
- Определение фракционного состава сырья и катализата.

Современные физико-химические методы исследования всегда предполагают применение сложных измерительных приборов. В основе аппаратного оформления лежит применение последних достижений оптики и электроники. При анализе составов и физико-химических свойств сырья и продуктов реакций в данной работе применялось современное оборудование в заводских лабораториях предприятий ООО «КИНЕФ» и «Газпромнефть-ОМПЗ».

2.6 Выводы по главе 2

Процесс каталитической риформинга представляет собой сложную многостадийную химико-технологическую систему, которая включает в себя стадии гидроочистки, риформинга, стабилизации и регенерации. Данный процесс позволяет значительно улучшить детонационные свойства компонентов автомобильных топлив за счет увеличения содержания ароматических веществ.

В данной работе детально рассмотрены и предложены новые методики повышения эффективности процесса каталитического риформинга бензинов с использованием компьютерных моделирующих систем.

Применение компьютерных моделирующих систем на предприятиях нефтепереработки и нефтехимии позволяет проводить анализ и прогнозировать технологические показатели действующего производства, а также рассчитать оптимальные условия работы его основных узлов, тем самым повышая его ресурсоэффективность. С помощью данных систем удастся повысить качество управления предприятиями, предоставляется возможность экономической оптимизации режима эксплуатации установок путем расчета различных вариантов повышения их производительности.

В виду высокой точности и универсальности для экспериментального определения концентраций углеводородов был выбран хроматографический метод исследования.

ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИНАМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПОДАЧИ ВОДЫ НА РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА

3.1 Методика расчета водно-хлорного баланса согласно руководству по катализаторам серии RG фирмы Axens (Аксенс)

Для поддержания требуемой кислотной активности при протекании реакций изомеризации и дегидроциклизации существует необходимость в добавлении хлоридов в промышленные бифункциональные катализаторы риформинга. Оптимальная концентрация хлора на поверхности катализатора является одним из важнейших параметров, обеспечивающих его высокоэффективную эксплуатацию. При этом, увеличенная концентрация кислотного промотора может привести к образованию низкомолекулярных парафинов, которые не являются целевым продуктом, а пониженная концентрация хлора способствует уменьшению активности катализатора. Катализатору процесса риформинга необходимо обладать повышенной активностью в реакции изомеризации, при этом иметь низкую активность в реакциях, которые приводят к увеличенному образованию газа (н-парафины C_1 - C_4).

Оптимальное содержание хлоридов обеспечивается поддержанием водно-хлорного баланса. Увеличение активности кислотных центров катализатора, за счет адсорбции хлора на его поверхности, обеспечивает увеличение скорости как целевых, так и побочных реакций процесса риформинга. В тоже время, существует оптимальная концентрация хлора на поверхности катализатора, при которой катализатор проявляет наилучшую селективность, а также качество получаемого продукта. Концентрация хлора на поверхности катализатора зависит от мольного соотношения воды и хлороводорода в реакционном объеме, от степени дезактивации каталитической поверхности вследствие старения, отравления и коксообразования, а также от

температуры в слое катализатора [48, 49] и определяется термодинамическим равновесием процесса хемосорбции атомов хлора.

В данное время, при эксплуатации промышленных установок риформинга используют программы, для определения требуемой (текущей) подачи воды в реакторный блок, оптимального мольного соотношения вода/хлорорганика и расчёта хлорорганического соединения, подаваемого в объем реакторов. Данные программы в большинстве своем предоставлены лицензиарами технологий процесса риформинга.

Данные методические программы присутствуют у таких крупных нефтеперерабатывающих предприятий, как: Exxon, Basf, Chevron, Лукойл, Газпром, Роснефть.

Все технологии риформинга являются в некотором роде уникальными, поскольку перерабатывают различное сырье (различных нефтей), имеют различные технологические параметры (расходы, температуры, давления). В связи с чем, нет единого подхода к методике подачи воды и хлора.

В настоящий момент наиболее приемлемой и быстрой методикой для оценки активности катализатора, а также для расчета расходов воды и хлорорганики в реакторы риформинга является методика, основанная на перепадах температур в реакторах, динамике изменения (увеличения) температуры в реакторном блоке [110].

Одна из таких методик разработана компанией Axens (Аксенс). В руководстве по катализаторам серии RG фирмы Axens (Аксенс), представлены формулы для расчета водно-хлорного баланса. На основе разработанной методики мной был создан программный модуль расчета текущего и оптимального соотношения вода/хлор на катализаторе риформинга. Программная реализация модуля была выполнена в среде Delphi 7.0.

Согласно данной методики, определяется оптимальное и текущее мольное соотношение вода/хлор в реакторах риформинга, и далее рассчитывается коэффициент для редактирования режима подачи хлорорганического соединения. При оптимальной работе содержание хлоридов

на катализаторе должно оставаться на уровне 1% масс. в заданных условиях рабочего режима. Для этого должно выполняться следующее условие:

$$\frac{P_{H_2O}Cl_{MR}}{R_{H_2O}Cl_{MR}} = 1$$

здесь, $P_{H_2O}Cl_{MR}$ – Текущее мольное соотношение H_2O/Cl ,
(определяется по формуле изложенной ниже);

$R_{H_2O}Cl_{MR}$ – Оптимальное мольное соотношение H_2O/Cl .

В случае, когда искомое соотношение <1 , происходит перехлорирование катализатора. При увеличении соотношения выше 1, наблюдается недостаток хлора в системе.

Оптимальное мольное соотношение хлор/вода определяется в зависимости от изменения удельной поверхности катализатора в результате проведенных регенераций и вычисляется по графику представленному на рисунке 14.

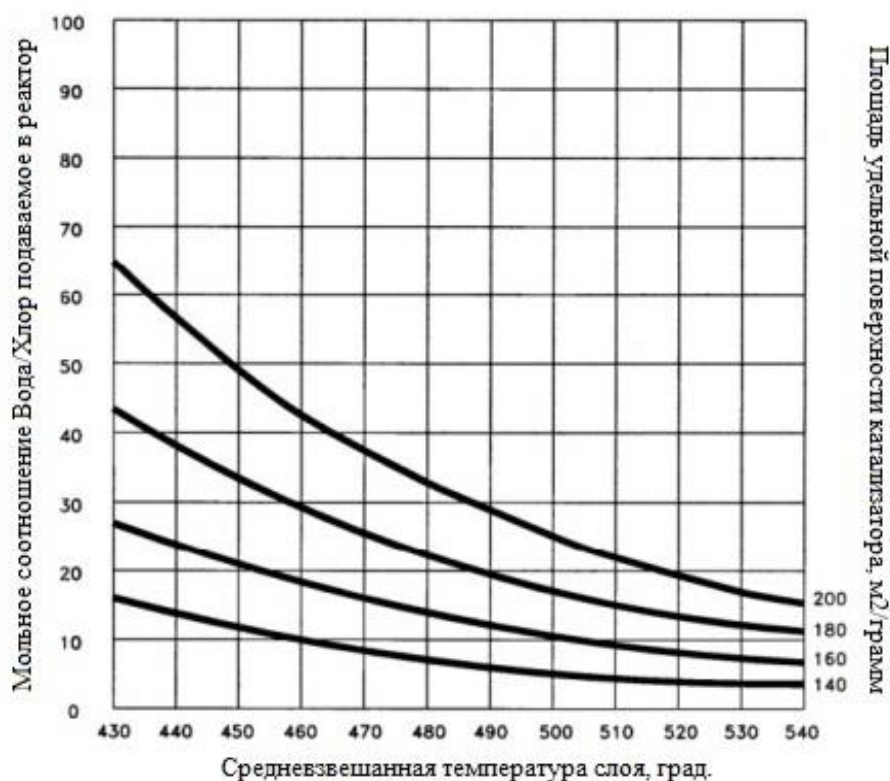


Рисунок 14 – График для определения оптимального мольного соотношения
вода/хлор

Оценка площади поверхности катализатора производится с помощью правила представленного в таблице 12.

Площадь удельной поверхности после регенерации равна произведению базового значения удельной поверхности для заданного катализатора (200 м²/грамм) и коэффициента, изменяющегося в зависимости от проведенных регенераций.

Таблица 12 – Оценка площади удельной поверхности в зависимости от числа проведенных регенераций

Количество регенераций	Коэффициент при пересчете	Площадь удельной поверхности, м ² /грамм
1	1	200
2	0,92	184
3	0,87	174
4	0,85	170
5	0,83	166
6	0,78	156
7	0,76	152
8	0,74	148
9	0,72	144
10	0,7	140

Еще одним параметром необходимым для вычисления оптимального мольного соотношения вода/хлор является средневзвешенная температура слоя катализатора (WABT). Данная температура вычисляется по следующей формуле:

$$WABT = \frac{\left(R_1 \times \frac{T_1 + T'_1}{2}\right) + \left(R_2 \times \frac{T_2 + T'_2}{2}\right) + \left(R_3 \times \frac{T_3 + T'_3}{2}\right)}{R_1 + R_2 + R_3} \quad (1)$$

Здесь, $R_1, R_2, R_3 \dots$ - вес катализатора загруженного в реактора блока риформинга;

$T_1, T_2, T_3 \dots$ - входные температуры в реакторах;

$T'_1, T'_2, T'_3 \dots$ - температуры на выходе из реакторов.

Согласно данной формуле, необходимо знать количество загруженного катализатора во все установки риформинга. При выборе установки, в соответствующем окне представленной моделирующей системы (рисунок 15), программа автоматически производит распределение объема катализатора по реакторам, согласно реальным производственным данным.

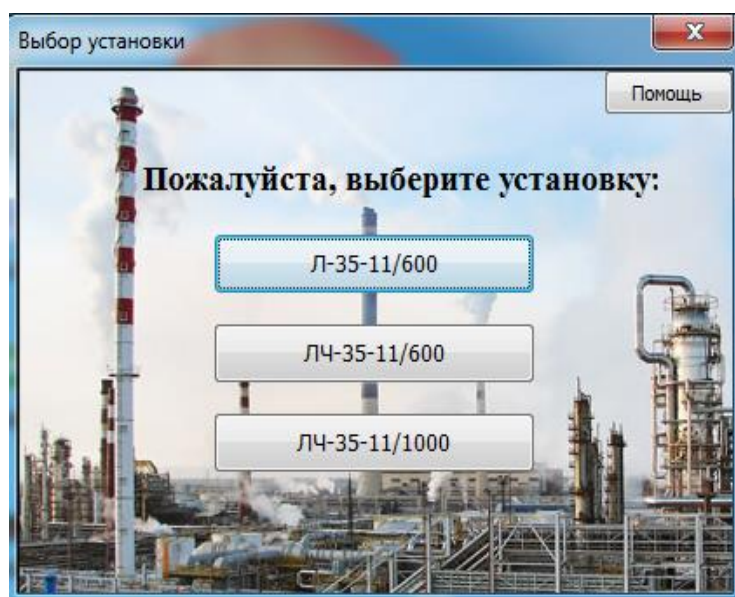


Рисунок 15 – Выбор установки

Необходимо отметить, что данная методика расчета применима только для установок каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора. Отсутствие возможности применить эту технологию на установках с непрерывной регенерацией катализатора обусловлено конструктивными особенностями данных установок, а также различным составом катализатора.

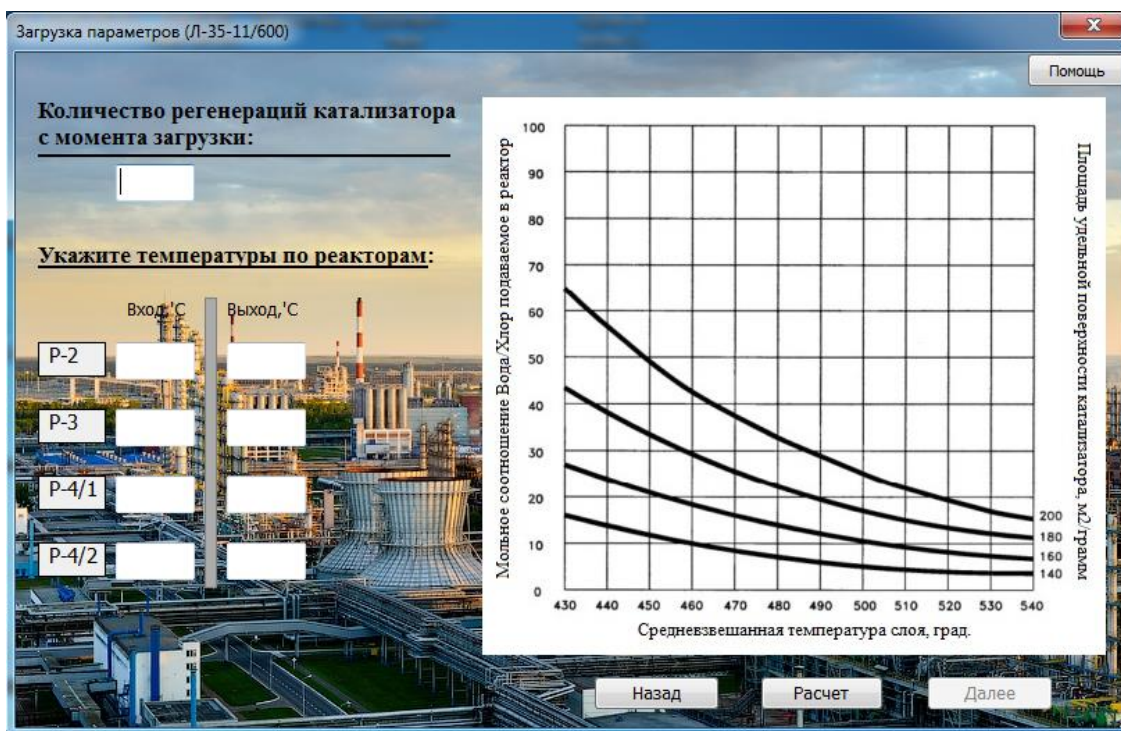


Рисунок 16 – Загрузка параметров

В окне «загрузка параметров» (рисунок 16) представленного программного модуля имеются ячейки для ввода всех необходимых технологических параметров, включая количество проведенных регенераций.

После нажатия кнопки расчет, программа автоматически, по заданному выше алгоритму, вычисляет оптимальное мольное соотношение H_2O/Cl и далее переходит в окно «загрузка анализов».

Текущее мольное соотношение вода/хлор в реакторном блоке риформинга определяется по следующей формуле:

$$P_{H_2O}Cl_{MR} = \frac{(\text{сырье, кг/ч} \cdot H_2O, \text{ppmw}/18) + (ВСГ, \text{нм}^3/\text{ч} \cdot H_2O, \text{ppmv}/22,4)}{(\text{сырье, кг/ч} \cdot Cl, \text{ppmw}/35,5) + (ВСГ, \text{нм}^3/\text{ч} \cdot Cl, \text{ppmv}/22,4)} \quad (2)$$

Здесь: H_2O, ppmw - количество воды подаваемой в стабильный гидрогенизат, ppmw;

Cl, ppmw - количество хлора, подаваемого в стабильный гидрогенизат, ppmw;

H_2O, ppmv - влажность циркулирующего ВСГ р/б до блока осушки, ppmv;

$Cl, ppmv$ - содержание хлора в циркулирующем ВСГ р/б, ppmv.

Содержание хлора в циркулирующем ВСГ определяется экспресс методом, при помощи индикаторных трубок Gastec.

Набор вышеперечисленных технологических данных необходимо внести в соответствующие ячейки в окне «загрузка анализов» (рисунок 17).

После проведенных расчетов, программа выдает результат расчета оптимального и текущего мольного соотношения вода/хлор в реакторном блоке риформинга, а также необходимые рекомендации (рисунок 18).

Данный модуль наглядно показывает зависимость расхода воды и хлора от температуры в реакторах риформинга, за основу расчета берется перепад температур по реакторам и количество проведенных регенераций. Такой подход является верным с точки зрения зависимости активности катализатора и перепада температур по реакторам.

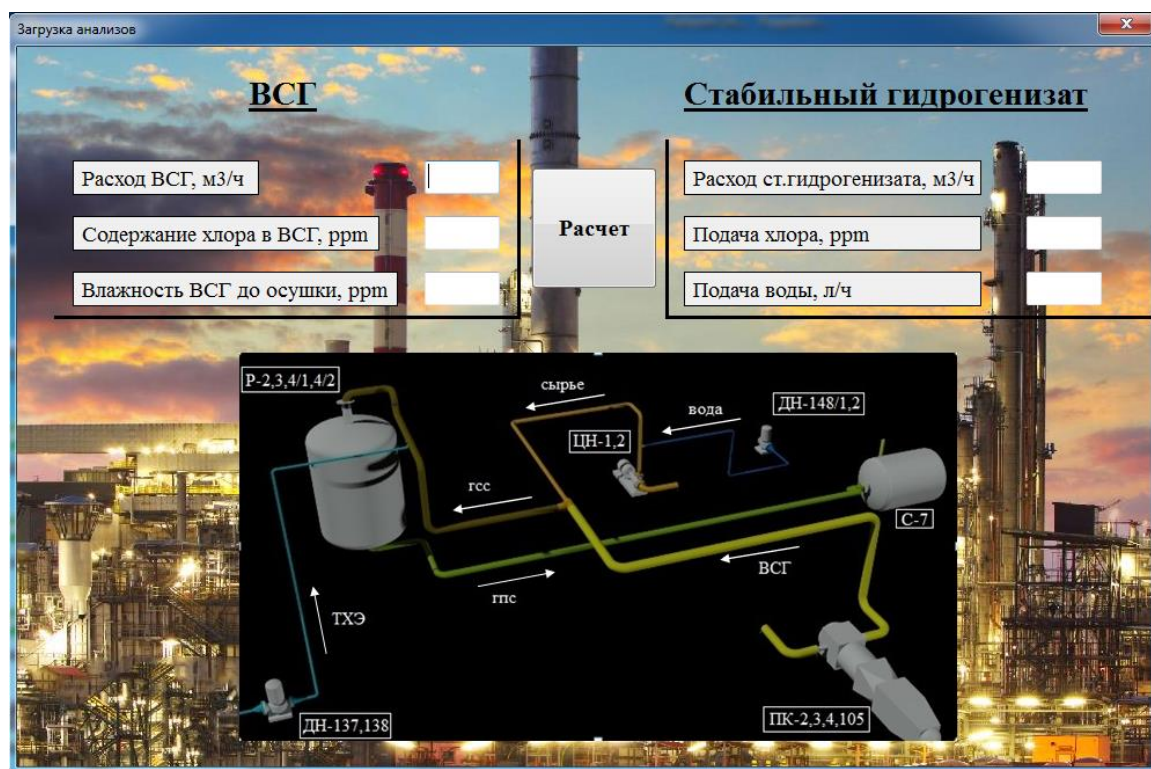


Рисунок 17 – Загрузка анализов

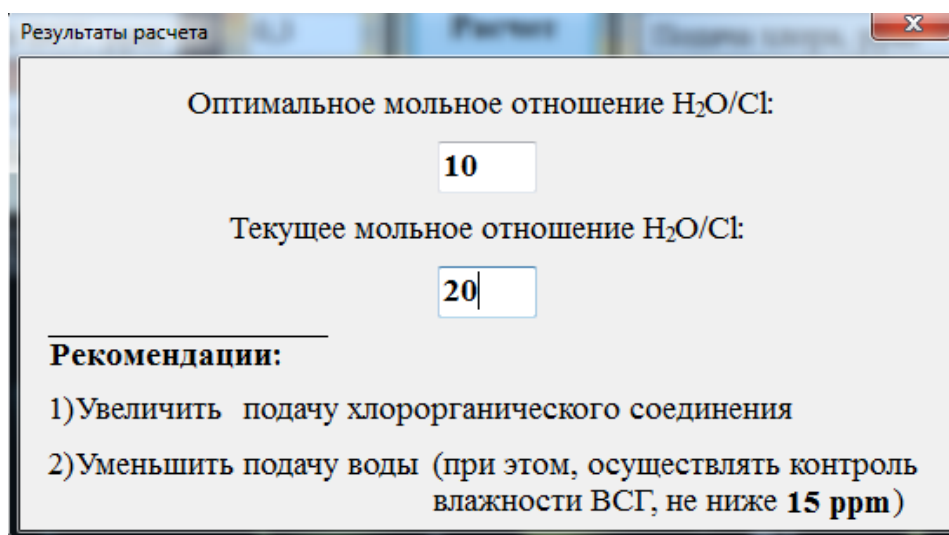


Рисунок 18 – Результат расчета

3.2 Методика расчета водно-хлорного баланса с учетом реакции гидрирования аморфного кокса

В процессе риформинга вода в реакторный блок подается лишь для обеспечения оптимального молярного соотношения вода/хлор, тем самым обеспечивая сбалансированность металлической и кислотной функции катализатора. При этом, существует сравнительно немного работ, посвященных проблеме увеличения длительности рабочего цикла катализатора риформинга путем повышения селективности процесса, за счет изменения количества подаваемой воды в реактор.

Это определило актуальность разработки методики расчета оптимальной подачи воды в реактор риформинга - путем исследования физико-химической природы этого явления с целью повышения ресурсоэффективности работы установки в целом.

Поскольку подаваемая в процессе вода не выполняет функцию разбавителя системы для увеличения конверсии целевой реакции, в работе было сделано предположение о том, что вода является активным компонентом в реакции превращения коксогенных структур и снижает количество кокса, отлагающегося на поверхности катализатора риформинга.

При рассмотрении механизма накопления кокса было выявлено, что углеводороды адсорбируются на поверхности катализатора, образуя поверхностные соединения с высоким содержанием водорода – обратимый кокс (аморфный) [109]. Эти соединения прочно удерживаются на поверхности, но находятся в квазиравновесии с газофазной реакционной средой. Поскольку аморфная структура кокса не имеет определенный состав и характеризуется индексом водорода, который изменяется в диапазоне 0,2 – 2,0, то было сделано допущение, что аморфный кокс, образующийся на катализаторе риформинга имеет брутто-формулу $\text{C}_n\text{H}_{0,5}$ и структуру, изображенную на рисунке 19.

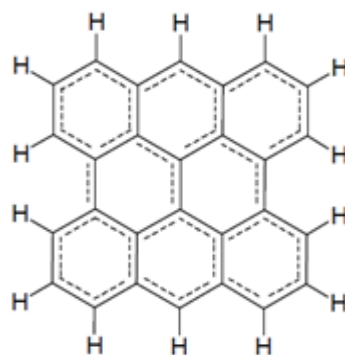


Рисунок 19 – Фрагмент структурной формулы кокса

Для определения механизма действия воды на процесс и разработки теоретической основы наблюдаемого явления был использован новый подход к математическому моделированию, заключающийся в сочетании экспериментального, вычислительного и квантово-химического эксперимента.

В качестве инструмента исследования также был выбран метод математического моделирования, который позволяет проводить прогнозный расчет работы реактора при изменении влажности системы.

Проведен расчет термодинамических параметров (таблица 13) реакции конверсии кокса с водой, с использованием квантово-химических методов моделирования.

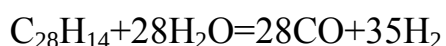


Таблица 13 – Термодинамические характеристики реакции

ΔG_r , кДж/моль	ΔH_r , кДж/моль	ΔS_r , кДж/(мольК)
-50,84	145	0,26

Полученное значение энергии Гиббса ($\Delta G_r = -50,84$ кДж/моль) свидетельствует о возможности протекания рассматриваемой реакции при заданных технологических условиях процесса каталитического риформинга.

Основываясь на сделанном предположении, определена зависимость степени конверсии обратимой реакции коксовых отложений с водой и предложена методика, которая позволяет рассчитать оптимальное количество воды, подаваемой в реактор, в зависимости от температуры процесса.

Значение константы равновесия рассчитывается из термодинамики, а именно из уравнения:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G}{RT} \rightarrow K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (3)$$

Уравнение зависимости равновесной степени конверсии от константы равновесия протекающей реакции выглядит следующим образом:

$$K_p = \frac{P_{CO}^{28} \cdot P_{H_2}^{35}}{P_{H_2O}^{28}} = \frac{P_{общ}^{35} \cdot X_{CO}^{28} \cdot X_{H_2}^{35}}{X_{H_2O}^{28}} = \frac{P_{общ}^{35} \cdot n_{CO}^{28} \cdot n_{H_2}^{35}}{n_{H_2O}^{28}} \cdot \frac{1}{n_{общ}^{35}} \quad (4)$$

Здесь, X – мольная доля компонента в смеси

$$K_p = \frac{P_{общ}^{35} \cdot n_{CO}^{28} \cdot n_{H_2}^{35}}{n_{H_2O}^{28}} \cdot \frac{1}{n_{общ}^{35}} = \frac{P_{общ}^{35} \cdot (n'_{H_2O} \cdot a)^{28} \cdot (1,25 \cdot n'_{H_2O} \cdot a)^{35}}{(n'_{H_2O} \cdot (1-a))^{28}} \times$$

$$\frac{1}{(n'_{H_2O} \cdot a + 1,25 \cdot n_{H_2O} \cdot a + n'_{H_2O} \cdot (1-a))^{35}} = \frac{a^{63} \cdot 1,25^{35}}{(1-a)^{28}} \cdot \frac{P_{общ}^{35}}{(1,25 \cdot a + 1)^{35}} \quad (5)$$

Здесь, a – конверсия процесса или степень превращения в долях от единицы

n'_{H_2O} – начальное количество моль воды

Равновесные концентрации CO и H₂, выраженные через начальную концентрацию воды и конверсию описываются уравнениями:

$$n_{iCO}^* = n_{iH_2O} \cdot x_i \quad (6)$$

$$n_{iH_2}^* = 1,25 \cdot n_{iH_2O} \cdot x_i \quad (7)$$

здесь, n_{iCO}^* - равновесное количество вещества СО при T_i , моль;

$n_{iH_2}^*$ - равновесное количество вещества H_2 при T_i , моль;

n_{iH_2O} - начальное количество вещества H_2O при T_i , моль;

x_i – конверсия при T_i .

Тогда:

$$K_{2p} = \frac{P_{общ}^{35} \cdot (n_{1H_2O} \cdot x_1)^{28} \cdot (1,25 \cdot n_{1H_2O} \cdot x_1)^{28}}{(n_{2H_2O} \cdot (1-x_2))^{28}} \times \frac{1}{(n_{1H_2O} \cdot x_1 + 1,25 \cdot n_{1H_2O} \cdot x_1 + n_{2H_2O} \cdot (1-x_2))^{35}}$$

$$= \frac{P_{общ}^{35} \cdot n_{1H_2O}^{63} \cdot x_1^{63} \cdot 1,25^{35}}{(n_{2H_2O} \cdot (1-x_2))^{28}} \times \frac{1}{(2,25 \cdot n_{1H_2O} \cdot x_1 + n_{2H_2O} \cdot (1-x_2))^{35}} \quad (8)$$

здесь, K_{2p} – константа равновесия при T_2 , Па²¹;

n_{1H_2O} – начальное количество вещества H_2O при T_1 , моль;

n_{2H_2O} – начальное количество вещества H_2O при T_2 , моль;

x_1 – конверсия при T_1 ;

x_2 – конверсия при T_2 .

Приравнивая константы равновесия, выраженные через ΔG и через равновесные моли компонентов, получаем:

$$K_{ip} = \frac{P_{общ}^{35} \cdot n_{1H_2O}^{63} \cdot x_1^{63} \cdot 1,25^{35}}{(n_{iH_2O} \cdot (1-x_i))^{28}} \times \frac{1}{(2,25 \cdot n_{1H_2O} \cdot x_1 + n_{iH_2O} \cdot (1-x_i))^{35}} \quad (9)$$

$$K_{ip} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT_i}\right) \quad (10)$$

$$\frac{P_{общ}^{35} \cdot n_{1H_2O}^{63} \cdot x_1^{63} \cdot 1,25^{35}}{(n_{iH_2O} \cdot (1-x_i))^{28}} \cdot \frac{1}{(2,25 \cdot n_{1H_2O} \cdot x_1 + n_{iH_2O} \cdot (1-x_i))^{35}} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT_i}\right) \quad (11)$$

На основе этого положения была разработана методика расчета оптимальной подачи воды в реакторы риформинга при повышении температуры и отложении кокса. Согласно этой методике оптимальное количество подаваемой в реактор воды рассчитывается, исходя из условия

равновесия реакции конверсии промежуточных аморфных коксогенных структур водой при изменении температуры.

3.3 Изменение динамики коксообразования в условиях оптимальной подачи воды в реакторный блок

Представлены результаты расчетов константы равновесия реакции и степени конверсии аморфного кокса водой в рабочем интервале температур характерных для процесса каталитического риформинга от 480°C до 504°C.

Для расчетов использовались данные установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора Л-35-11/600 ООО «КИНЕФ» (г. Кириши, Ленинградская область) (таблица 14), согласно которым: оптимальная подача воды в начале межрегенерационного цикла составила 0,3 л/ч, оптимальная концентрация хлора 1 ppm. Данный расход воды и хлора обеспечивают оптимальное мольное соотношение вода/хлор на катализаторе ($M_{B/X}=20$). Результаты расчетов представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Конверсия аморфных коксогенных структур в зависимости от температуры процесса при непрерывном изменении расхода подаваемой воды

Температура, °C	Степень конверсии X, %	Вода, л/ч
480	5,1	0,30
482	5,28	0,32
484	5,46	0,34
486	5,65	0,36
488	5,85	0,39
490	6,05	0,41
492	6,25	0,43
494	6,46	0,45
496	6,68	0,47
498	6,9	0,49
500	7,13	0,51
502	7,35	0,53
504	7,68	0,55

Как видно из таблицы 14, при изменении температуры процесса от 480°C до 504°C степень конверсии аморфных коксогенных структур водой

изменяется в интервале 5,10-7,68%. Термодинамическое равновесие ограничивает конверсию при определенном давлении и температуре.

Для каждой температуры характерно оптимальное количество воды, которое должно подаваться в реактор для поддержания максимальной конверсии реакции окисления кокса водой. В данном случае подача воды изменялась в пределах от 0,30 до 0,55 л/ч. Увеличение или уменьшение подачи воды от оптимального количества в обоих случаях приводит к снижению выхода целевого продукта.

На рисунках 20-21 показаны изменения количества подаваемой воды в реакторный блок при переработке фракций 85-180°C и 105-127°C соответственно.



Рисунок 20 – Сравнительный анализ подачи воды в реактор риформинга при переработке фракции 85-180°C

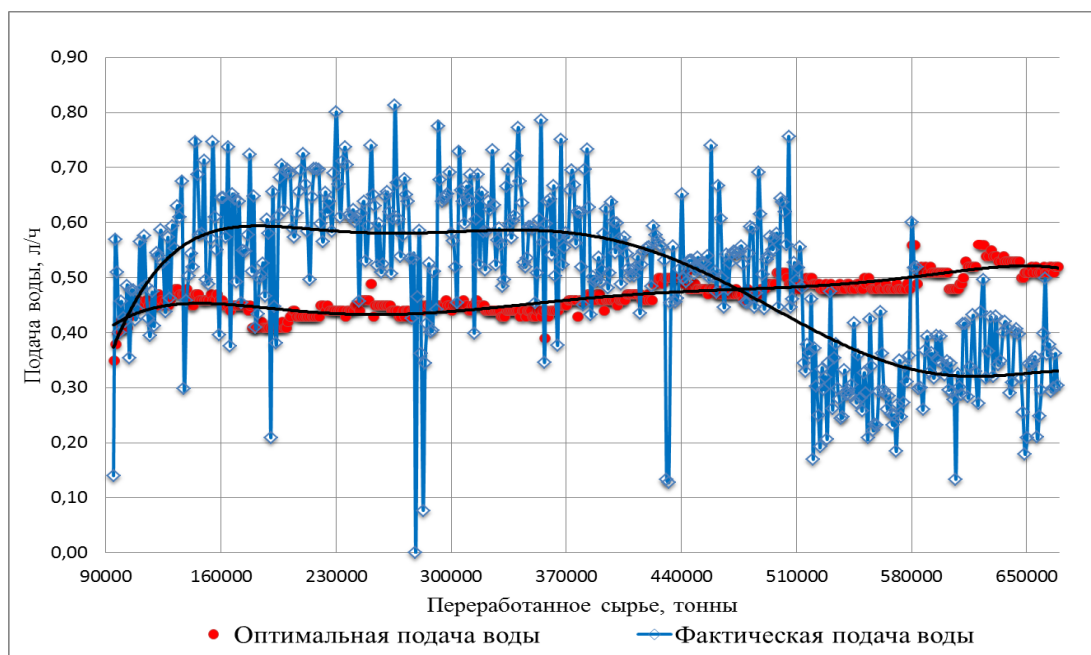


Рисунок 21 – Сравнительный анализ подачи воды в реактор риформинга при переработке фракции 105-127°С

Из полученных данных видно, что в обоих случаях фактический расход подаваемой воды сильно отличается от оптимального ее количества, рассчитанного по предложенной в данной работе методике. Можно сказать, что на установке подача воды в реакторный блок осуществляется бессистемно. Единственным ориентиром для технологического персонала при регулировании количества подаваемой воды является влажность циркулирующего ВСГ в блоке риформинга. Таким образом, практически полностью нивелировано влияние на процесс реакции окисления аморфного кокса.

С использованием математической модели процесса каталитического риформинга (см. глава 2) и режимных данных установки Л-35-11/600 было рассчитано содержание кокса на катализаторе и динамика его накопления в зависимости от температуры и объема переработанного сырья (рисунок 22).

Согласно таблице 14 и произведенным на ее основе расчетам, дифференцированная подача воды в данных условиях (на момент расчета переработано около 680 тыс. тонн сырья) позволит уменьшить содержание

кокса на 600 кг, по сравнению с текущими значениями массы кокса на катализаторе (рисунок 23).

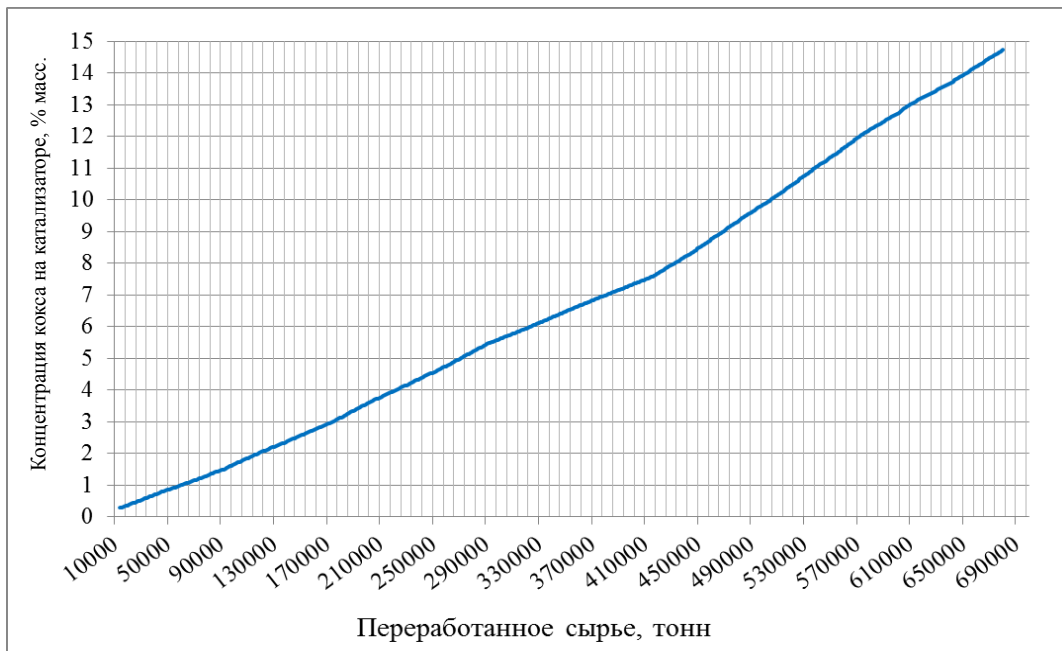


Рисунок 22 – Изменение концентрации кокса на катализаторе риформинга установки Л-35-11/600 в период 28.11.2015г. – 30.06.2017г.



Рисунок 23 – Изменение концентрации кокса на катализаторе при текущей и оптимальной влажности системы

Наряду с дезактивацией катализатора коксом, активность катализатора зависит и от дозирования хлора в реакционную зону. Представленная в разделе 3.2 методика оптимизации водно-хлорного баланса на катализаторе риформинга основана скорее на термобарических закономерностях, но не учитывает ни термодинамическую, ни кинетическую составляющие процесса.

Положительное влияние на баланс металлических и кислотных центров бифункционального катализатора риформинга оказывает поддержание оптимального соотношения H_2O/HCl [50], которое зависит от влажности системы и площади удельной поверхности катализатора. Это говорит о том, что наряду с переменной подачей воды в реакторный блок, необходимо изменять и количество подаваемого хлорорганического соединения для обеспечения оптимальной концентрации хлора, при этом учитывать и количество проведенных в процессе эксплуатации регенераций [73]. В таблице 15 показано, как изменяется подача хлорорганического соединения в зависимости от подачи воды в систему, рассчитано количество образующегося в ходе реакции соединения CO.

Таблица 15 – Влияние расхода воды на концентрацию хлора в реакторе риформинга

Температура, К	Вода, л/ч	Оптимальная концентрация Cl, ppm	CO, ppm
480	0,30	1	0,2419
482	0,32	1,07	0,2689
484	0,34	1,13	0,2976
486	0,36	1,20	0,328
488	0,39	1,27	0,3603
490	0,41	1,33	0,3943
492	0,43	1,40	0,4303
494	0,45	1,47	0,4683
496	0,47	1,53	0,5085
498	0,49	1,60	0,5509
500	0,51	1,67	0,5955
502	0,53	1,73	0,6301
504	0,55	1,80	0,6647

На рисунке 24 показано, как изменялось содержание хлора на катализаторе в расчетный период времени, а также оптимальная концентрация хлора согласно разработанной методике расчета и концентрация хлорорганического соединения согласно руководству по эксплуатации катализаторов серии RG фирмы Axens (Аксенс).

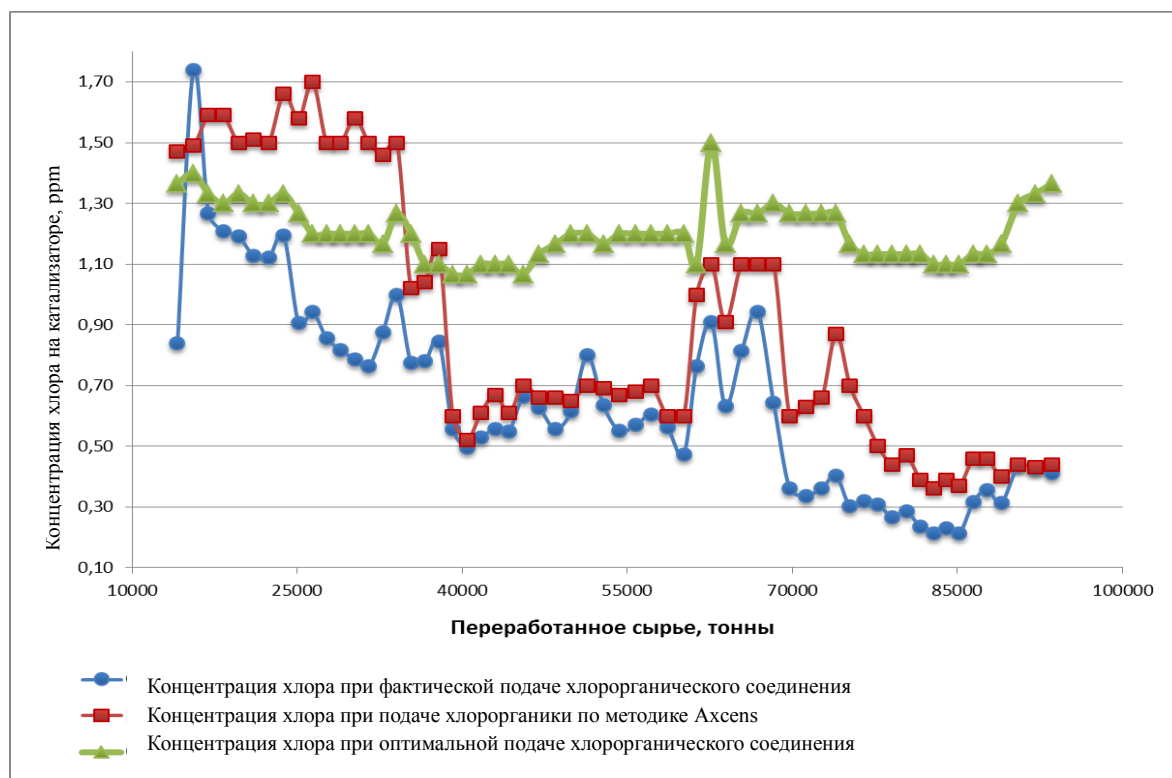


Рисунок 24 – Сравнение текущей и оптимальной подачи хлорорганики

Согласно проведенным расчетам, оптимальная концентрация хлора при данных технологических условиях варьируется в пределах 1,1-1,3 ppm. При этом фактический профиль концентрации хлора имеет нисходящий тренд и изменяется от 1,7 ppm в начале и до 0,4 ppm в конце рабочего цикла катализатора. Результаты проведенных расчетов по методике фирмы Axens (Аксенс) лишь внесли некоторые поправочные коэффициенты в существующую динамику подачи хлорорганики и практически не отличались от фактических значений.

В представленной в работе методике, оптимальная концентрация хлора на катализаторе риформинга зависит от температуры процесса, влажности системы, а также объема переработанного сырья.

Данная методика расчета оптимальной подачи воды и хлорорганического соединения позволяет уменьшить финансовые издержки процесса, за счет уменьшения коксообразования и как следствие увеличения межрегенерационного цикла работы установки [75-78].

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ В РЕАКТОРАХ СО СТАЦИОНАРНЫМ И ДВИЖУЩИМСЯ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

В предыдущей главе исследований были рассмотрены методы увеличения ресурсоэффективности процесса каталитического риформинга за счет увеличения межрегенерационного цикла работы катализатора. Это достигается путем регулирования подачи воды и хлорорганического соединения в реакторный блок для максимально возможного удаления аморфного кокса и обеспечения оптимальной активности катализатора во время его работы.

Однако существует определенный предел межрегенерационной работы катализатора, который определяется сильным повышением рабочей температуры процесса для обеспечения заданного качества продукта. Что говорит о высоком содержании кокса на поверхности катализатора.

В случае, когда требуемые качественные характеристики получаемого продукта, для процессов риформинга это октановое число катализата, достигаются за счет повышения температуры в реакторах выше рекомендованной производителем, это говорит о том, что катализатор процесса нуждается в регенерации. На практике данный факт приводит к негативным для производства технологическим и экономическим последствиям: возрастает потребность в катализаторах из-за их разрушения в условиях больших переменных нагрузок, процесс становится периодическим, увеличиваются капитальные и эксплуатационные затраты.

Таким образом, для катализаторов каталитического риформинга, в первую очередь необходимо решать проблему быстрого удаления кокса с целью скорейшего возвращения регенерированного катализатора в основной процесс [96, 97].

В данной части работы подробно рассмотрен процесс восстановления активности катализатора путем его окислительной регенерации. Рассмотрен

вопрос протекания данного процесса на установках с непрерывной регенерацией катализатора. Проведен расчет режимов работы двух основных зон регенератора установки риформинга.

4.1 Механизм протекания реакций окисления кокса на поверхности катализатора

На данный момент можно условно выделить 3 стадии протекания процесса дезактивации поверхности катализатора коксовыми отложениями.

На первой стадии металлические центры платины подвержены блокировке коксовыми отложениями, что характерно на начальном этапе работы катализатора процесса риформинга. Последствия этой блокировки выражаются в снижении первоначальной активности катализатора, особенно в реакциях дегидроциклизации, и резком уменьшении количества металлических центров [51, 52].

Часть платины в порах размером 4-10 нм, на второй стадии остается неблокированной коксовыми отложениями и отвечает за всю активность катализатора [53, 54].

На третьей стадии происходит дезактивация коксовыми отложениями кислотных центров $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ответственных за протекание реакции поликонденсации и изомеризации углеводородов [55-58].

Если катализатор теряет свою активность в процессе отложения на нем кокса, то данный вид дезактивации является обратимым процессом, следовательно, после проведения процесса регенерации его каталитические свойства восстанавливаются.

Химические реакции, которые протекают при контакте молекул кислорода с коксом отработанного катализатора, представляют собой процесс окислительной регенерации. Большое количество исследований в данной области, рассматривают процесс окисления кокса на катализаторах с точки зрения образования и разложения кислород-углеродных комплексов, по

стадийному механизму [98, 99]. Физико-химическая картина процесса окислительной регенерации катализатора представляет собой следующее:

- Образование кислород-углеродного комплекса, при взаимодействии углерода коксовой глобулы и молекул кислорода из газовой фазы;
- Возможное разрушение данного комплекса под действием молекул кислорода с выделением диоксида углерода. На данном этапе необходимо учитывать способность кислорода в процессе диффузии проникать внутрь коксовой глобулы;
- В виду отсутствия данных о расположении водорода в глубине частиц кокса, делается предположение о распределении большей его части на поверхности частиц коксовой глобулы, а также окисления его до воды [59].

Ниже представлена наиболее распространенная схема превращений, протекающих на поверхности коксовой глобулы:

- 1) $2\theta_C + O_2 \rightarrow 2\theta_{CO}$;
- 2) $\theta_{CO} + O_2 \rightarrow \theta_{CO} + CO_2$;
- 3) $\theta_{CO} \rightarrow \theta_C + CO$;
- 4) $\theta_{CH_2} + O_2 \rightarrow \theta_{CO} + H_2O$;
- 5) $\theta_{CO} + \theta_{CO} \rightarrow 2\theta_C + CO_2$;
- 6) $\theta_{CH_2} \leftrightarrow \theta_C + \text{диффузия } H_2 \text{ из объема глобулы на поверхность}$;
- 7) $\theta_{CO} \leftrightarrow \theta_C + \text{диффузия } O_2 \text{ с поверхности коксовой глобулы в ее объем}$.

Здесь, θ_{CO} -доля поверхности коксовых глобул, занятая кислород-углеродным комплексом; θ_{CH_2} - доля поверхности, занятая водород-углеродными фрагментами; θ_C -доля свободной углеродной поверхности.

Все вышеперечисленные стадии не являются элементарными и рассматриваются в совокупности. На первой стадии представлено образование кислород-углеродного комплекса, которое происходит за счет адсорбции молекул кислорода. Вторая стадия описывает совокупность превращений, которые приводят к образованию диоксида углерода в газовой фазе. Последняя стадия состоит из нескольких промежуточных.

Стоит отметить существенные различия кинетических закономерностей отдельных продуктов процесса окисления для разных катализаторов. Факторами, влияющими на данные закономерности, являются: различные условия выжига, температура и состав газовой фазы, содержание кокса, а также неоднородная поверхность регенерируемых катализаторов и их свойства [100].

Структура кокса, отлагающегося на катализаторе, в зависимости от соотношения углерода к водороду в его составе, может быть, как графитизированной так и аморфной. Благодаря знанию структуры кокса появляется возможность подбирать оптимальные условия процесса окислительной регенерации катализатора.

В условиях, когда кокс является графитизированным и имеет повышенное содержание углерода в своем составе, для максимального его удаления с поверхности катализатора необходимы высокие температуры (800-900°C). Данные температуры в свою очередь, приводят к спеканию частиц активного металла и как следствие к необратимой дезактивации катализатора. Аморфная структура кокса, при которой соотношение углерод/водород меняется в диапазоне 0,2-1, позволяет проводить регенерацию при температурах 500-550°C, и не разрушает структуру катализатора.

В связи с высокой начальной скоростью процесса регенерации, из-за контакта закоксованного катализатора с высококонцентрированным газом, температура процесса достигает максимума на начальных этапах, при регенерации только части катализатора. Так как оставшийся период процесса регенерации лимитируется диффузией, пик температуры быстро достигает асимптотически максимального значения. Продолжительность процесса регенерации и максимальный температурный пик процесса зависит не только от содержания кокса на отработанном катализаторе, но и от концентрации кислорода в газах регенерации. Катализатор, который обладает большей активностью в отношении целевых реакций быстрее закоксовывается, но образующийся кокс обогащен водородом и как следствие, быстрее выгорает

при окислительной регенерации [108].

4.2 Основы процесса выжига кокса с поверхности катализаторов

Процесс регенерации катализатора (стадия выжига кокса) по своей классификации относится к гетерогенным процессам. В гетерогенном химическом процессе исходные вещества и (в общем случае) продукты имеют разные фазы [101]. Далее будут рассмотрены химические превращения, происходящие в этих системах, компоненты которых имеют разные фазы, а реакция протекает, по крайней мере, в одной из них или на границе раздела фаз. Для осуществления реакции необходим перенос компонентов из объема фазы к месту их реагирования.

В представленной системе гранула закоксованного катализатора (твердый реагент) омывается потоком газообразного реагента (текущая фаза). В процессе реакции, получаемые продукты переходят в газообразную фазу, фронт самой реакции, а также твердая частица перемещаются вглубь гранулы омываемого катализатора. Перераспределение температур и концентраций, в результате одновременного происходящей химической реакции и явлений переноса, позволяет определить условия реакции, от которых зависит скорость превращения вещества. Условия реакции, которые могут быть найдены из условий процесса, дают возможность получить наблюдаемую скорость превращения. Наблюдаемая скорость превращения W_n это зависимость скорости превращения от условий протекания процесса [97, 102].

В случае, когда скорость протекания реакции имеет зависимость от температуры и концентрации, наблюдаемая скорость превращения напрямую зависит от конфигурации поверхности, направления и скорости потоков (условия взаимодействия фаз), а также теплопроводности, диффузии и вязкости (транспортные свойства). Задачей исследования гетерогенного химического процесса является установление представленных выше зависимостей.

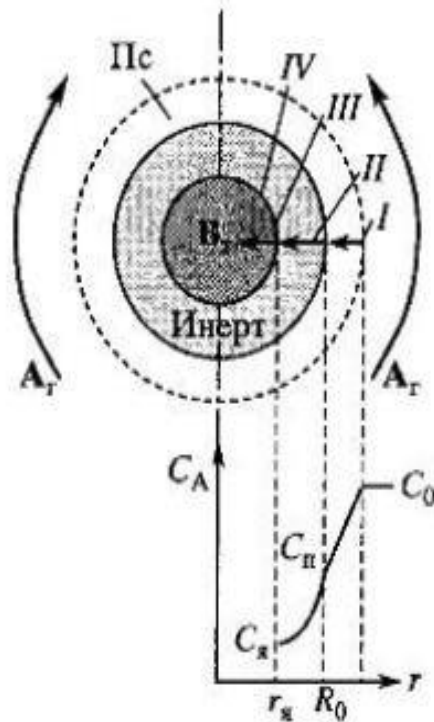


Рисунок 25 – Схема гетерогенного процесса «сжимающееся ядро»

Для последующего исследования основных свойств процесса, твердый реагент будет представлен в виде частицы шарообразной формы. Сделаем предположение, что температура потока газа равна температуре частицы, а перенос компонентов между частицей и потоком одинаков по всей поверхности частицы. Схема гетерогенного процесса показана на рисунке 25.

Обтекающий твердую частицу (закоксованный катализатор) с радиусом R_0 поток газа (смесь азота и кислорода) распределен в объеме таким образом, что концентрация газообразного компонента (A_2 – кислород) в нем (в ядре потока) постоянна и равна C_0 . У поверхности частицы образуется пограничный слой $Пс$ (на рисунке обозначен штриховой линией). Через него компонент кислород проникает к поверхности частицы, где и происходит реакция, газообразные продукты которой удаляются в поток обратным путем.

Начальная стадия реакции происходит на поверхности закоксованного катализатора и далее реакция фронтально продвигается вглубь. В определенный момент процесса частица состоит из ядра радиусом $r_я$, в котором содержится не прореагировавшее вещество (B_m – гранула регенерированного катализатора). Такой гетерогенный процесс называют «сжимающееся ядро» [60].

Массообмен между фазами происходит при помощи диффузии и характеризуется коэффициентом массообмена $\beta = D/\delta$, где δ – толщина пограничного слоя, D – коэффициент диффузии.

Структура процесса представлена следующими стадиями (этапами). В газовой фазе:

1. Перенос кислорода из потока газа в пограничный слой и к поверхности закоксованной частицы (этап *I* на рисунок 25). При этом концентрация кислорода в потоке должна быть выше, чем у поверхности (C_n). В нижней части рисунка представлено распределение концентрации кислорода.

2. Перенос молекул кислорода в порах закоксованного катализатора (этап *II*); в данном случае перенос компонента осуществляется диффузией по порам.

3. Реакция кислорода с коксом в порах катализатора и на его поверхности (этап *III*).

Газообразные продукты отводятся в обратном порядке. Полагаем, что они не влияют на скорость превращения.

Ниже рассмотрена математическая модель процесса выжиг кокса с поверхности платинового катализатора.

Обозначим основные характеристики процесса: C_0, C_n, C_y - концентрация кислорода в потоке газа, у наружной поверхности частицы и у ядра соответственно; $D_{эфф}$ - эффективный коэффициент диффузии кислорода в порах катализатора; W_I, W_{II}, W_{III} - потоки или скорость превращения кислорода соответствующих стадий процесса. В стационарном режиме:

$$W_I = W_{II} = W_{III} \quad (12)$$

Поток кислорода к поверхности закоксованной частицы радиуса R_0 выразим следующим образом:

$$W_I = -4\pi R_0^2 \beta_3 (C_0 - C_n) \quad (13)$$

Перенос кислорода в порах катализатора – внутридиффузионный процесс и описывается уравнение Фика:

$$W_{II} = -4\pi r^2 D_{эфф} dC/dr \quad (14)$$

Где радиус сферической частицы может изменяться в пределах ($r_y < r < R_0$).

Поскольку на данном отрезке пути кислород переноситься без изменений, то $W_{II} = \text{const}$ при любом r , т.е. $dW_{II}/dr = 0$ или

$$\frac{d}{dr} \left(-D_{\text{эфф}} \cdot 4\pi r^2 \cdot \frac{dC}{dr} \right) = 0 \quad (15)$$

Используя безразмерный радиус $p=r/R_0$. Подставив $r=pR_0$ в уравнение 4, и сократив постоянные величины, преобразуем его к виду:

$$\frac{d}{dp} \left(p^2 \frac{dC}{dp} \right) = 0$$

Граничные условия:

$$C(1) = C_{\Pi}; C(p_{\text{я}}) = C_{\text{я}} \quad (16)$$

Здесь, $p_{\text{я}}=r_{\text{я}}/R_0$

После первого интегрирования получаем:

$$p^2 dC/dp = A \quad (17)$$

После второго интегрирования:

$$C = -\frac{A}{p} + B$$

Константы интегрирования A и B находим из граничных условий:

$$C(1) = -A + B = C_{\Pi}; C(p_{\text{я}}) = -\frac{A}{p_{\text{я}}} + B = C_{\text{я}}$$

Из двух последних уравнений определяем постоянную интегрирования:

$$A = \frac{p_{\text{я}}}{1-p_{\text{я}}} (C_{\Pi} - C_{\text{я}}) \quad (18)$$

Теперь можно определить поток W_{II} . Для этого в выражение (3) вводим безразмерный радиус ($r=pR_0$) и получаем $W_{II} = -4\pi R_0 D_{\text{эфф}} p^2 (dC / dp)$. Используя полученные выше преобразования уравнений (6) и (7), после подстановок получаем:

$$W_{II} = -4\pi R_0 D_{\text{эфф}} [p_{\text{я}} / (1 - p_{\text{я}})] \cdot (C_{\Pi} - C_{\text{я}}) \quad (19)$$

Пусть реакция кислорода с коксом имеет первый порядок по кислороду, т.е. $W_A = -kC_{\text{я}}$ Скорость превращения W_{III} пропорциональна поверхности ядра:

$$W_{III} = 4\pi r_{\text{я}}^2, W_A = -4\pi R_0^2 k C_{\text{я}} p_{\text{я}}^2 \quad (20)$$

Выразим наблюдаемая скорость превращения кислорода отнесенную к единице объема твердой частицы.

$$W_H = -\frac{3}{R_0} \beta (C_0 - C_{\Pi}) = -\frac{3}{R_0^2} D_{\text{эфф}} \frac{p_{\text{Я}}}{1-p_{\text{Я}}} (C_{\Pi} - C_{\text{Я}}) = -\frac{3}{R_0} k p_{\text{Я}}^2 C_{\text{Я}} \quad (21)$$

Выражение (21) есть система двух уравнений, из которых можно найти концентрации C_{Π} и $C_{\text{Я}}$, а затем W_H :

$$W_H = \frac{(3/R_0) \cdot k p_{\text{Я}}^2 C_0}{1 + \left(\frac{k}{D_{\text{эфф}}} \right) \cdot R_0 p_{\text{Я}} \cdot (1-p_{\text{Я}}) + (k/\beta_3) \cdot p_{\text{Я}}^2} \quad (22)$$

Влияние условий процесса на его интенсивность, естественно, будет различно в зависимости от установившегося режима (внутридиффузионный, внешнедиффузионный, кинетический). Используя наблюдаемую константу скорости K_H можно выявить такие закономерности. Выразим K_H из предыдущего уравнения как сомножитель перед C_0 :

$$K_H = 3 \left(\frac{R_0}{k p_{\text{Я}}^2} + \frac{R_0^2}{D_{\text{эфф}}} \times \frac{1-p_{\text{Я}}^2}{p_{\text{Я}}} + \frac{R_0}{\beta_3} \right)^{-1} \quad (23)$$

Каждое из слагаемых в скобках «отвечает» за соответствующий этап процесса. Наблюдаемая константа скорости K_H зависит от параметров стадий процесса (k , $D_{\text{эфф}}$, β_3 и размера частицы R_0). Условия процесса температура T , скорость обтекающего потока u – сказываются на значениях этих параметров.

4.3 Применение программного модуля для расчета процесса регенерации

В современных крупнотоннажных процессах нефтепереработки и нефтехимии преобладающей причиной дезактивации катализаторов является их закоксовывание.

Как показано в главе 2, такие косвенные параметры, как: степень ароматизации газосырьевого потока, температура в реакторах при поддержании постоянного выхода риформата, перепады температур в реакторах в данный момент применяются для определения концентрации кокса на катализаторе в процессе его эксплуатации. Для того, чтобы

определить концентрацию кокса на катализаторе лабораторным путем, необходима непосредственная выгрузка пробы катализатора из реактора и последующее исследование полученной пробы (рентгенофазовым анализом, термогравиметрическим способом).

Следовательно, реактора должны быть снабжены пневматическим пробоотборником, позволяющим производить безопасный отбор проб закоксовыванного катализатора. В подавляющем большинстве случаев, на промышленных установках каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора данный технологический блок не применяется, ввиду его высокой стоимости. В этом случае, безопасная выгрузка катализатора риформинга возможна только после его регенерации, в процессе которой удаляется кокс и все углеводороды с его поверхности. Таким образом, практически полностью отсутствует информация о количестве и составе коксовых отложений на катализаторе в процессе его эксплуатации.

Для решения данной проблемы, существует еще методика определения количества кокса на катализаторе в процессе его регенерации.

На этапе выжига кокса, при проведении регенерации катализатора на установке каталитического риформинга, определяются концентрации кислорода, а также CO_2 поступающих на вход в реакторы и выходящих из них, помимо этого фиксируются расходы азота и воздуха.

После получения лабораторных данных по концентрации CO_2 , присутствующего в отходящих газах, а также зная его расход, можно вычислить массу углерода, выгоревшего в процессе выжига кокса. Так как, кислород расходуется не только на сжигание углерода, но и водорода, содержащегося в коксе, то, имея данные по количеству образовавшегося CO_2 , возможно вычислить какое количество кислорода потребовалось для сжигания водорода и, следовательно, первоначальное содержание водорода в коксе.

Можно сделать вывод, что данная методика расчета основывается на данных лабораторного анализа циркулирующих газов регенерации.

Ниже представлены формулы, по которым определяется какое

количество кислорода затрачивается при горении кокса, и какое количество углекислого газа при этом образуется:

$$n_{O_2} = \frac{G_v(C_{O_2}^0 - C_{O_2})}{100} / V_m \quad (24)$$

Здесь, G_v - расход воздуха, $\text{нм}^3/\text{ч}$; V_m - молярный объем газа при нормальных условиях, $\text{м}^3/\text{кмоль}$; $C_{O_2}^0, C_{CO_2}^0, C_{O_2}, C_{CO_2}$ - концентрация кислорода и углекислого газа в подаваемом воздухе и отходящих газах, % об.; n_{O_2} и n_{CO_2} – количество израсходованного кислорода и образовавшегося углекислого газа, $\text{кмоль}/\text{ч}$;

$$n_{CO_2} = \frac{G_v(C_{CO_2}^0 - C_{CO_2})}{100} / V_m \quad (25)$$

При этом, количество атомов углерода в коксе n_C и количество атомов углекислого газа n_{CO_2} соответствуют друг другу.

Исходя из разности количества потраченного кислорода и диоксида углерода, можно вычислить количество водорода, входящего в состав кокса:

$$n_H = 4 * (n_{O_2} - n_{CO_2}) \quad (26)$$

здесь, n_H – количество атомов водорода в коксе, кмоль .

Количество молей образовавшегося углекислого газа равно количеству потраченного кислорода, при этом, один моль кислорода соответствует четырем молям атомов водорода.

Для того что бы вычислить массу кокса, выжигаемого в час, необходимо использовать формулу, основанную на количестве углерода и водорода:

$$m_K = n_C \cdot M_C + n_H \cdot M_H \quad (27)$$

здесь, m_K – масса выжигаемого кокса, $\text{кг}/\text{ч}$; M_C, M_H – молярная масса углерода и водорода соответственно.

Представленная выше методика для расчета количества кокса, отложившегося на катализаторе была разработана на кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета и стала основой для создания компьютерно-моделирующей системы «Regeneration» (Регенерация). Данная система дает возможность не

только рассчитать массу кокса в реакторах, но и в процессе регенерации отслеживать его структуру.

4.4 Определение области протекания процесса выжига кокса при регенерации катализатора на примере установки Л-35-11/600

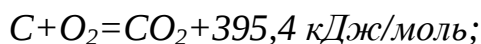
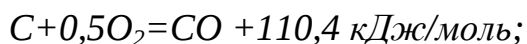
Исходя из описанных в предыдущей главе закономерностей, для интенсификации выжига кокса с поверхности катализатора необходимо установить в какой из трех областей (кинетическая, внутридиффузионная, внешнедиффузионная) протекает данный процесс. После чего можно будет сказать о способах оптимизации компрессорного оборудования, используемого для проведения данного этапа окислительной регенерации катализатора. Для того что бы определить область протекания процесса выжига кокса, был произведен расчет времени каждой из трех стадий.

4.4.1 Кинетическая область протекания процесса

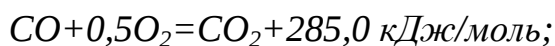
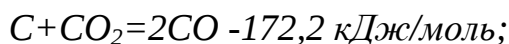
В случае, когда процесс протекает в кинетической области, химическая реакция является лимитирующей стадией.

Углерод в составе кокса, отложившегося на катализаторе, является основной его горючей составляющей. Горение кокса можно представить следующими процессами [61]:

1) Реакция, при которой углерод взаимодействует с кислородом, и как следствие, образование моно- и диоксидов углерода:

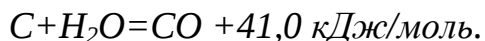


2) Последующие превращения образованных выше оксидов:



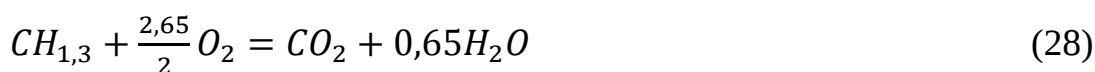
3) Реакция углерода с парами воды, находящимися в зоне протекания

процесса:



В случае, когда температура в зоне реакции ниже 700°C, последней реакцией, согласно литературным данным, можно пренебречь. Анализы регенерационных газов говорят об отсутствии монооксида углерода в продуктах горения.

Основываясь на информации представленной в руководстве по эксплуатации катализаторов фирмы Аксенс (Axens), уравнение реакции окисления кокса на катализаторе выглядит следующим образом (28):



Для определения скорости химической реакции окисления кокса необходимо проанализировать данные температурных режимов, полученных экспериментальным путем в процессе регенерации катализатора. Для этого были взяты данные регенерации катализатора на установке Л-35-11/600, от июля 2014 года. Данные представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Технологические параметры процесса регенерации катализатора установки Л-35-11/600 в 2014г.

Время, ч.	Темп. °С	P, кгс/см ²	Расход азота, нм ³ /ч	Расход воздуха, нм ³ /ч	Суммарный расход газа, нм ³ /ч	O ₂ до реактора, %об.	O ₂ после реактора, %об.	CO ₂ до реактора, %об.	CO ₂ после реактора, %об.
1	411	14,2	50700	923	51623	0,6	0,3	13,3	13,7
2	412	15,2	55000	924	55924	0,5	0,2	15,1	15,2
3	411	15,4	55900	898	56798	0,4	0,1	10,5	10,9
4	412	15,3	55700	886	56586	0,4	0,1	10,5	10,9
5	417	12,7	50800	980	51780	0,5	0,2	14,4	14,5
6	419	12,7	51600	1000	52600	0,5	0,2	10,1	10,8
7	413	12,9	51700	970	52670	0,5	0,2	6,8	7,2
8	421	11,5	48500	917	49417	1	0,3	6,5	7,1
9	420	13	51500	495	51995	0,3	0,2	7	7,2
10	430	13,4	51300	705	52005	0,5	0,2	7,8	8,1
11	450	14	53000	720	53720	0,4	0,2	8,3	8,6
12	455	15,6	56000	708	56708	0,4	0,2	8,7	9,1
13	456	17,3	58000	791	58791	0,4	0,2	7,2	7,5
14	486	15,9	56000	784	56784	0,4	0,2	10	10,2
15	480	16,6	70000	735	70735	0,4	0,2	10	10,2

Исходя из методики, представленной в главе 4.3 было определена масса

кокса, выжигаемого в час, результаты расчета представлены в таблице 17 и на рисунке 26.

Таблица 17 – Изменение расчетной массы выжигаемого кокса

Время, ч.	Температура в слое катализатора, °С	Расчетная масса кокса, кг
1	411	69
2	412	75
3	411	76
4	412	76
5	417	70
6	419	71
7	413	71
8	421	155
9	420	23
10	430	70
11	450	48
12	455	51
13	456	53
14	486	51
15	480	63

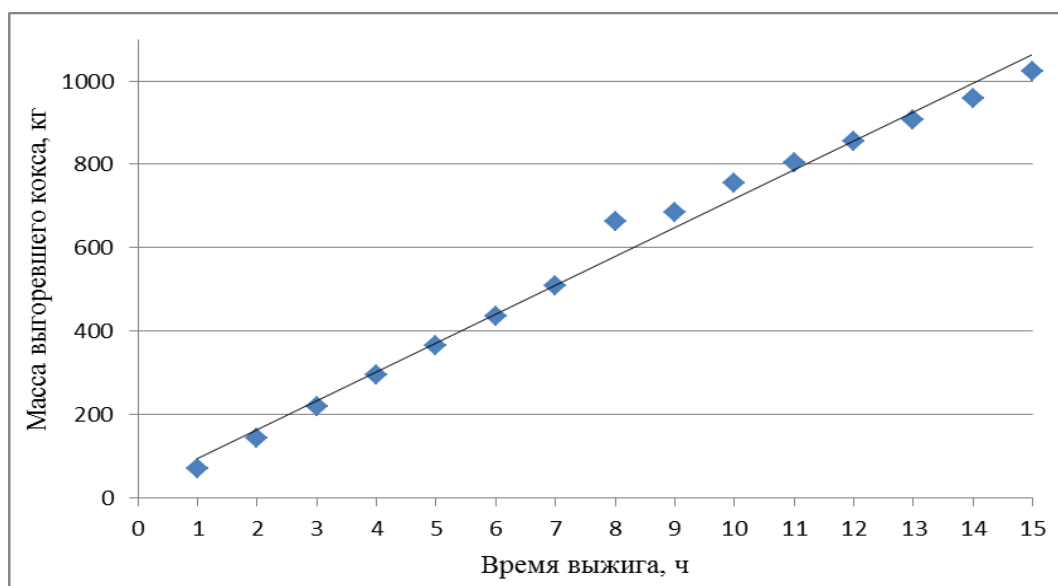


Рисунок 26 – Изменение расчетной массы выжигаемого кокса.

Как известно из уравнения Аррениуса (29), константа скорости реакции зависит от температуры процесса следующим образом:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (29)$$

Здесь, T – абсолютная температура; R – газовая постоянная; E – энергия активации, представляет собой ту энергию, которой должна обладать молекула для того, чтобы прореагировать; k_0 – предэкспоненциальный множитель.

Действительно, температурная зависимость константы скорости реакции носит экспоненциальный вид, и повышение температуры на 10 градусов приводит к увеличению константы скорости реакции (k) в 2-4 раза и скорости самого процесса соответственно.

Согласно же полученным нами результатам расчета, масса выжигаемого кокса имеет линейную зависимость от времени выжига и никак не зависит от температуры процесса. Следовательно, скорость химической реакции намного выше скорости внутренней и внешней диффузии и сам процесс при этих условиях не протекать в кинетической области.

Тем не менее, нам необходимо определить полное время превращения кокса при протекании процесса в каждой области.

Время полного превращения кокса в кинетической области (30):

$$t_K = R_0 n_0 / (k \cdot C_0) \quad (30)$$

Здесь, R_0 – радиус частицы катализатора сферической формы, м; n_0 – количество кокса в единице объема катализатора, моль/м³; C_0 – концентрация кислорода, моль/м³ (согласно данным регенерации $C_0=2,45$ моль/м³); k – константа скорости химической реакции.

Для нахождения значения R_0 принимаем, что объем цилиндрической частицы катализатора равен объему, занимаемому частицей катализатора сферической формы ($V_{\text{ц}}=V_{\text{ш}}$), отсюда:

$$\pi R_{\text{ц}}^2 h = \frac{4}{3} \pi R_0^3 \quad (31)$$

$$R_0 = \sqrt[3]{\frac{3 R_{\text{ц}}^2 \cdot h}{4}} = 1,24 \text{ мм}$$

Здесь, $R_{\text{ц}}$ – радиус катализатора цилиндрической формы; h – длина частицы катализатора.

Количество кокса в единице объема (n_0) катализатора, вычисляем по формуле (32):

$$n_0 = \frac{N}{V_{\text{кат}}} \quad (32)$$

Здесь, N – количество выжженного кокса, моль; $V_{\text{кат}}$ – объем катализатора, м³.

Количество выжженного кокса (N) определяем по методике, описанной выше. Для расчетов были взяты данные по горению кокса в Р-3 за период последней регенерации (ноябрь 2015г.). Принимаем, что во время выжига кокса в Р-3, реакция горения в остальных реакторах не протекала. Данные по выжигу кокса в Р-3 представлены в таблице 18.

Согласно полученным данным, за 8 часов в Р-3 выгорело 62914 молей кокса. Объем катализатора ($V_{\text{кат}}$) в Р-3 вычисляем по формуле (33):

$$V_{\text{кат}} = \frac{m}{p_k} \quad (33)$$

Таблица 18 – Данные по выжигу кокса в Р-3.

Время, ч.	Температура, С	Расход инертного газа, нм ³ /ч	Расход воздуха, нм ³ /ч	О ₂ до реактора, %об.	О ₂ после реактора, %об.	Масса кокса, кг
1	480	47000	856	0,4	0,1	64
2	483	47000	844	1,3	0,2	236
3	483	47000	825	1,3	0,2	236
4	483	47000	814	0,9	0,5	86
5	484	47000	806	0,9	0,5	86
6	480	47000	810	0,6	0,2	86
7	480	47000	817	0,6	0,2	86
8	480	47000	857	0,5	0,2	64

Здесь, m – масса катализатора в реакторе, кг (15,12 т. загружено в Р-3);
 p_k – кажущаяся плотность катализатора, кг/м³.

$$p_k = \frac{p_H}{1-e} \quad (34)$$

Здесь, p_H – насыпная плотность катализатора (0,719 г/см³ согласно руководству по катализаторам фирмы Аксенс).

Тогда, $p_k = 1382$ кг/м³ и $V_{\text{кат}} = 10,94$ м³. Подставляем найденные значения в формулу 32 и получаем:

$$n_0 = \frac{N}{V_{\text{кат}}} = \frac{62914}{10,94} = 5751 \text{ моль/м}^3$$

Величина скорости горения кокса в кинетической области будет определяться значением константы скорости химической реакции кокса с кислородом.

Как упоминалось выше, кокс на поверхности катализаторов риформинга может откладываться на платиновых центрах и на носителе.

Платина будет ускорять реакцию взаимодействия кокса с кислородом и данный процесс пойдет с достаточной скоростью уже при 400°C . После выгорания кокса на платиновых центрах производится выжиг кокса на носителе катализатора, где платина уже не участвует в ускорении химической реакции. Поэтому для выжига кокса на данном этапе производится увеличение температуры до 480°C .

Для нахождения истинной константы скорости химической реакции горения кокса с участием платины необходимо иметь экспериментальные данные, при которых скорость химической реакции на много ниже скорости диффузионных процессов, в промышленных же условиях процесс регенерации катализатора риформинга начинается при температурах 400°C , поэтому определить истинную константу скорости горения кокса при участии платины, при имеющихся экспериментальных данных не представляется возможным.

Для наших исследований мы выбрали режим выжига кокса при температуре $T=480-485^{\circ}\text{C}$.

Константа скорости некаталитической реакции горения кокса на поверхности катализатора была установлена на основе имеющихся в литературе данных по кинетике горения угля. Согласно этим, данным сделаны выводы об истинной химической кинетике на поверхности. Результаты этого сопоставления приводятся в таблице 19 [62].

Таблица 19 – Кинетика горения угля по Вулису.

Уголь	Реакция C+O ₂		Реакция C+CO ₂		Отношение $\frac{E_{C+CO_2}}{E_{C+O_2}}$
	E, ккал/моль	z, см/сек	E, ккал/моль	z, см/сек	
Электродный уголь	17,5	$5 \cdot 10^4$	40	$3 \cdot 10^6$	2,28
Графит	-	-	52	$2,5 \cdot 10^7$	-
Кокс	31,5	$1,6 \cdot 10^7$	-	-	-

В таблице приводятся значения энергии активации E и предэкспоненциального множителя z для реакций углерода с кислородом и углекислотой. Значения кинетических характеристик различны для разных сортов угля.

Кроме того, согласно [62], логарифм предэкспоненциального множителя оказывается линейной функцией от энергии активации и что все значения константы скорости могут быть выражены эмпирической формулой (35).

$$k = z \cdot e^{\left(\frac{E}{R}\right)\left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right)} \quad (35)$$

здесь, z – одинаков для всех реакций и равен 31,6 см/сек; $T^* = 1240$ К для реакции угля с кислородом.

Согласно формуле (35), в нашем случае k равно:

$$k = 31,6 \cdot e^{\left(\frac{31,5}{8,31}\right)\left(\frac{1}{1240} - \frac{1}{755}\right)} = 31,64 \text{ см/сек}$$

Далее подставляем найденные значения в формулу (31), и находим время полного прохождения реакции горения кокса в кинетической области в объеме зерна катализатора.

$$t_K = 0,00124 \cdot \frac{5751}{3,164 \cdot 2,45} = 0,92 \text{ сек}$$

4.4.2 Расчет скорости внешней диффузии

При расчете скорости внешней диффузии кислорода в первую очередь необходимо установить основные характеристики частиц катализатора и

зернистого слоя. Данные по катализатору риформинга RG-682A используемого на установке Л-35-11/600 представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Основные характеристики катализатора RG-682A.

Насыпной вес	0,719 г/см ³
Удельная поверхность катализатора	170-210 м ² /г
Диаметр и длина зерен	1,5 мм, 4,5 мм
Средний радиус пор катализатора	50 Å
Объем пор катализатора	50-62 см ³ /100г

Из этих данных по эмпирическим уравнениям рассчитывают приведенные характеристики частиц катализатора и неподвижного слоя.

Эквивалентный диаметр ($d_э$) гранулы катализатора определяется по выражению:

$$d_э = d_{ш}/\varphi_{\phi} \quad (36)$$

Здесь, $d_{ш}$ — диаметр равновеликого по объему с гранулой катализатора шара, φ_{ϕ} — фактор формы гранул, равный отношению поверхности гранулы катализатора (S_{Γ}) к поверхности равновеликого по объему шара ($S_{ш}$).

Поверхность гранулы катализатора:

$$S_{\Gamma} = \pi d_{\text{ср}} h_{\text{ср}} + 2\pi \frac{d_{\text{ср}}^2}{4} = 3,14 \cdot 1,5 \cdot 4,5 + 2 \cdot 3,14 \cdot \frac{1,5^2}{4} = 24,7 \text{ мм}^2$$

Здесь, $d_{\text{ср}}$ и $h_{\text{ср}}$ — средние диаметр и высота гранул.

Объем гранулы катализатора:

$$V_{\Gamma} = \frac{\pi d_{\text{ср}}^2}{4} h_{\text{ср}} = \frac{3,14 \cdot 1,5^2}{4} \cdot 4,5 = 7,95 \text{ мм}^3$$

Диаметр ($d_{ш}$) и поверхность ($S_{ш}$) равновеликого по объему шара будут равны:

$$d_{ш} = \sqrt[3]{\frac{6V_{\Gamma}}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 7,95}{3,14}} = 2,48 \text{ мм}$$

$$S_{ш} = \pi d_{ш}^2 = 3,14 \cdot 2,48^2 = 19,3 \text{ мм}^2$$

Фактор формы гранулы катализатора:

$$\varphi_{\phi} = \frac{S_{\Gamma}}{S_{\text{ш}}} = \frac{24,7}{19,3} = 1,28$$

Вычисляют эквивалентный диаметр гранулы катализатора:

$$d_{\text{э}} = \frac{d_{\text{ш}}}{\varphi_{\phi}} = \frac{2,48}{1,28} = 1,94 \text{ мм}$$

Если допустить упорядоченное расположение гранул катализатора в реакторе, порозность слоя можно определить соотношением [63]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_{\text{ш}}}{V_{\text{куб}}} = 1 - \frac{7,95}{2,48^3} = 0,48$$

здесь, $V_{\text{ш}}$ – объем шара, эквивалентный объему гранулы катализатора ($V_{\text{ш}} = V_{\Gamma}$), $V_{\text{куб}}$ – объем куба, описанного вокруг шара ($V_{\text{куб}} = d_{\text{ш}}^3$).

После определения основных геометрических размеров катализатора переходим к расчету скорости внешней диффузии и коэффициента массопереноса для принятых условий процесса в отдельном зерне и слое катализатора.

Исходные данные процесса основаны на данных с последней регенерации блока риформинга установки Л-35-11/600 и представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Исходные данные процесса.

Параметр	Размерность	Значение
<i>Объемный расход азота</i>	нм ³ /ч	42657
<i>Объемный расход кислорода</i>	нм ³ /ч	389
<i>Объемный расход диоксида углерода</i>	нм ³ /ч	4783
<i>Актуальный расход смеси</i>	м ³ /ч	6715
<i>Давление</i>	кгс/см ²	19,4
<i>Температура</i>	К	755
<i>Высота слоя катализатора</i>	м	4,2
<i>Диаметр слоя катализатора</i>	м	2,6
<i>Фиктивная скорость потока через зернистый слой</i>	м/с	0,352
<i>Действительная линейная скорость потока</i>	м/с	0,732

Фиктивная скорость газа, равная объемному расходу газа, отнесенному

к полному сечению контактного пространства, связана с действительной линейной скоростью потока соотношением:

$$\omega_{\phi} = \omega \varepsilon \quad (37)$$

Для гетерогенно-каталитических реакций, протекающих в газовой фазе, скорость диффузии кислорода к поверхности катализатора рассчитывают по уравнению [64]:

$$W_D = \frac{Re^{0,7} \cdot Pr^{0,33}}{2,32 d_3} C_A D_{CM} \quad (38)$$

Критерии Рейнольдса и Прандтля определяются уравнениями [64]:

$$Re = \frac{\omega_{\phi} d_3 \rho_A}{(1-\varepsilon) \mu_A} \quad (39)$$

$$Pr = \frac{\nu_A}{D_{CM}} = \frac{\mu_A}{\rho_A D_{CM}} \quad (40)$$

Здесь, C_A – концентрация кислорода в смеси газов, кмоль/м³; D_{CM} – коэффициент диффузии кислорода, диффундирующего через смесь газов, м²/с; ρ_A – плотность кислорода, кг/м³; μ_A , ν_A – коэффициенты динамической и кинематической вязкостей кислорода, Н·с/м² и м²/с; ω_{ϕ} – фиктивная скорость газа через зернистый слой, м/с.

Коэффициент диффузии кислорода, диффундирующего через смесь газов, вычисляют по формуле:

$$D_{CM} = \frac{1-N_A}{N_B/D_{AB}+N_C/D_{AC}} \quad (41)$$

Здесь, N_A , N_B , N_C – мольные доли кислорода, азота, диоксида углерода; D_{AB} , D_{AC} – коэффициенты диффузии кислорода в смеси с азотом, и диоксидом углерода соответственно.

Величину коэффициентов D_{AB} и D_{AC} (м²/с) определяют по формуле Джиллиленда [65]:

$$D_{AB} = 0,0043 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T^{3/2}}{P(v_A^{1/3} + v_B^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (42)$$

$$D_{AC} = 0,0043 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T^{3/2}}{P(v_A^{1/3} + v_C^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_C}}$$

Здесь, T – абсолютная температура, К; P – абсолютное давление, атм; M_A , M_B и M_C – молекулярные веса кислорода, азота, диоксида углерода, кг/кмоль; v_A , v_B и v_C – мольные объемы кислорода, азота, диоксида углерода, определяемые как сумма атомных объемов элементов, входящих в состав газа, см³/моль.

Коэффициент массопередачи (β) находим из диффузионного критерия Нуссельта (Nu):

$$\beta = \frac{Nu \cdot D_{CM}}{d_3} \quad (43)$$

$$Nu = 2,0 + 1,8 \cdot Re^{0,5} \cdot Pr^{0,33} \quad (44)$$

Значения данных характеристик представлены в таблице 22.

В таблице 23 представлены результаты расчета скорости внешней диффузии кислорода к поверхности закоксированного катализатора и коэффициента массопередачи.

Таблица 22 – Физико-химические характеристики компонентов реакции.

<i>Параметр</i>	<i>Размерность</i>	<i>Значение</i>
<i>Массовый расход кислорода</i>	кг/ч	526
<i>Концентрация кислорода в смеси</i>	кмоль/м ³	2,45
<i>Плотность кислорода</i>	кг/м ³	9,66
<i>Коэффициент динамической вязкости кислорода</i>	Н·с/м ²	0,00004184
<i>Коэффициент кинематической вязкости кислорода</i>	м ² /с	0,000004332
<i>Молярная масса кислорода</i>	кг/кмоль	32
<i>Молярная масса азота</i>	кг/кмоль	28
<i>Молярная масса диоксида углерода</i>	кг/кмоль	44
<i>Мольный объем кислорода</i>	см ³ /моль	28
<i>Мольный объем азота</i>	см ³ /моль	34,6
<i>Мольный объем диоксида углерода</i>	см ³ /моль	33,3
<i>Коэффициент динамической вязкости смеси</i>	Н·с/м ²	0,00003654
<i>Плотность смеси</i>	кг/м ³	8,93
<i>Коэффициент кинематической вязкости смеси</i>	м ² /с	0,000004092

Таблица 23 – Результаты расчета скорости внешней диффузии.

<i>Название параметра</i>	<i>Размерность</i>	<i>Значение</i>
<i>Коэффициент Рейнольдса</i>		303
<i>Коэффициент Прандтля</i>		1,4
<i>Коэффициент Нуссельта</i>		37
<i>Коэффициент диффузии кислорода в азоте</i>	м ² /с	3,07·10 ⁻⁶
<i>Коэффициент диффузии кислорода в диоксиде углерода</i>	м ² /с	2,79·10 ⁻⁶
<i>Коэффициент диффузии кислорода в смеси газов</i>	м ² /с	3,04·10 ⁻⁶
<i>Коэффициент массопередачи</i>	м/с	5,83·10 ⁻⁵
<i>Скорость внешней диффузии</i>	моль/м ³ ·с	10,1·10 ⁻⁵

Время полного превращения кокса в данной стадии процесса (45):

$$t_k = R_0 n_0 / (3\beta \cdot C_0) \quad (45)$$

$$t_k = 0,00124 \cdot \frac{5751}{3 \cdot 5,83 \cdot 10^{-5} \cdot 2,45} = 16651 \text{ сек} = 278 \text{ мин}$$

4.4.3 Расчет скорости внутренней диффузии

Важную роль в процессе окисления кокса играет также внутренняя диффузия. В этом случае лимитирующей стадией становится диффузионный перенос кислорода в поры катализатора.

Для реакций, протекающих в газовой фазе, влияние внутренней диффузии оценивается с помощью модуля Тиле, величина которого характеризует степень использования внутренней поверхности катализатора. Для необратимой реакций n -го порядка, протекающей без изменения объема, модуль имеет следующий вид [66]:

$$\Psi = L \sqrt{\frac{k}{D'}} C_0^{n-1} \quad (46)$$

Здесь, L – характерный размер твердой частицы; k – константа скорости реакции; D' – эффективный коэффициент диффузии в порах; C_0 – концентрация на поверхности зерна; n – порядок реакции.

Для реакции первого порядка и частиц любой формы уравнение (46) принимает вид [67]:

$$\Psi = \frac{2V_g}{S_r} \sqrt{\frac{k}{2V_g D_{эфф}}} \quad (47)$$

Здесь, V_g – удельная поверхность катализатора, $\text{м}^2/\text{г}$; k – константа скорости химической реакции; $D_{эфф}$ – коэффициент диффузии газа в порах, $\text{м}^2/\text{с}$.

Для реакций, протекающих при повышенном давлении, коэффициент диффузии газа в порах катализатора рассчитывается по приближенному уравнению [68]:

$$D_{эфф} = \frac{1}{3} P (1 - e^{-2 \cdot 10^5 r_n \bar{P}}) \quad (48)$$

В уравнении (48) P выражено в атмосферах.

Величина модуля Тиле связана со степенью использования внутренней поверхности катализатора f следующей зависимостью, представленной на рисунке 27 [69]. Значения параметра Ψ отвечающие началу внутренней диффузионной области, зависят от порядка реакции.

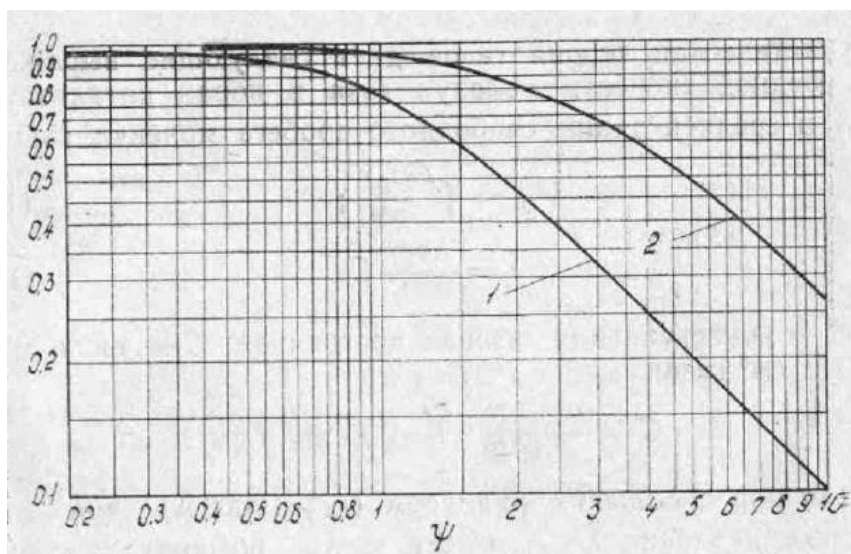


Рисунок 27 – Зависимость степени использования внутренней поверхности катализатора от величины модуля Тиле.

Согласно нашим условиям протекания процесса, модуль Тиле:

$$D_{эфф} = \frac{19,4}{3} (1 - 2,7^{-2 \cdot 10^5 \cdot 50 \cdot 10^{-8} \cdot 19,4}) = 5,525 \text{ см}^2/\text{с} = 5,525 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$\Psi = \frac{2 \cdot 7,9 \cdot 10^{-9}}{24,7 \cdot 10^{-6}} \cdot \sqrt{\frac{31,6}{2 \cdot 0,52 \cdot 10^{-3} \cdot 5,525 \cdot 10^{-4}}} = 0,64 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{\frac{31,6}{5,94 \cdot 10^{-7}}} = 4,62$$

Во внутренней диффузионной области $\text{th}\Psi \rightarrow 1$ и $f=1/\Psi$. Следовательно, согласно нашим расчетам, степень использования внутренней поверхности катализатора $f \approx 0,22$. В этом случае скорость реакции во внутريدиффузионной области $W_{\text{внутр.д}} = fW_{\text{к}}$, т. е. в 4,62 раз меньше, чем в области химической кинетики. Все это говорит о том, что реакция горения кокса на катализаторе протекает с большими внутريدиффузионными осложнениями.

Согласно формуле 48, основным управляющим параметром процесса является давление. При подъеме давления, эффективный коэффициент диффузии увеличивается, это способствует повышению степени использования внутренней поверхности катализатора.

Время полного превращения кокса в данной стадии процесса (49):

$$t_K = R_0^2 n_0 / (6D_{\text{эфф}} \cdot C_0) \quad (49)$$

$$t_K = 0,00124^2 \cdot \frac{5751}{(6 \cdot 5,525 \cdot 10^{-4} \cdot 2,45)} = 1,1 \text{ сек}$$

Как видно из расчетов, скорость внешней диффузии намного ниже скорости химической реакции горения кокса и скорости внутренней диффузии, следовательно, процесс протекает во внешнедиффузионной области. В этом случае наблюдаемая скорость превращения весьма слабо зависит от температуры и давления, но сильно зависит от скорости газового потока. В результате можно сделать вывод, что расход циркулирующего газа является главным технологическим параметром, позволяющим уменьшить скорость внешней диффузии молекул кислорода к поверхности закоксованного катализатора, тем самым, более равномерно распределить процесс горения кокса по реакторам и интенсифицировать весь процесс регенерации.

4.5 Выбор оптимального использования компрессорного оборудования при регенерации катализатора на установке Л-35-11/600

Как было озвучено в предыдущих разделах, дезактивации катализатора

является обратимым процессом. Окислительная регенерация – процесс выжига кокса смесью кислорода воздуха и инертного газа, который используют в промышленности для удаления кокса с поверхности катализаторов. Регенерация катализатора делает работу катализатора и самой установки цикличной. Длительность нормального технологического режима работы установки и длительность регенерации катализатора зависят от скорости образования и выжига кокса соответственно, а также от его допустимого содержания и изменяются в широких пределах [103-106].

Экономика, а также аппаратное оформление и технология крупнотоннажных процессов, таких как риформинг, крекинг и др. во многом определяются необходимостью борьбы с закоксованностью используемых в них катализаторов [79].

Одним из основных и дорогостоящих видов технологического оборудования на установке являются компрессоры, они осуществляют циркуляцию газа в системе. На установке каталитического риформинга Л-35-11/600 возможно использование различных вариантов работы компрессорного оборудования при проведении процесса окислительной регенерации катализатора [74]:

- 1) ПК-3 установки Л-24-10/2000;
- 2) Совместная работа ПК-4,105 установки Л-35-11/600;
- 3) Совместная работа ПК-2,3 установки Л-35-11/600;
- 4) Совместная работа ПК-2(3), ПК-4(105).

Компрессоры различаются объемом цилиндров и мощностью двигателей, что влияет на производительность компрессоров и давление, создаваемое на нагнетании. Все четыре варианта будут отличаться друг от друга значениями расхода циркулирующего газа (таблице 24).

Таблица 24 – Характеристики компрессорного оборудования используемого для проведения процесса регенерации на установке Л-35-11/600.

	ПК-3	ПК-4,105	ПК-2,3	ПК-2(3),4(105)
Производительность, приведенная к нормальным условиям, $\text{нм}^3/\text{ч}$	48000	51000	78000	65000
Номинальное давление на нагнетании компрессора при проведении регенерации катализатора, кгс/см^2	20,5	14,0	14,0	14,0

Выбор того или иного варианта использования компрессорного оборудования зависит от нескольких факторов:

Во-первых, выжиг кокса с поверхности катализатора сопровождается присутствием в циркуляционном газе агрессивных газов CO_2 , SO_2 , SO_3 , HCl , для нейтрализации которых существует контур циркуляции защитного раствора NaOH . При сепарации циркуляционного газа от защитного раствора происходит унос капельной жидкости защитного раствора, которая способствует засорению клапанов компрессоров, коррозии штоков, износу цилиндров и поршневых колец. Поэтому после завершения процесса регенерации необходимо проводить ремонт цилиндро-поршневой группы используемых компрессоров.

Ремонт компрессорного оборудования приводит не только к дополнительным издержкам, но и к отсутствию резерва на период ремонта.

Во-вторых, нужно учитывать влияние технологических характеристик компрессоров, таких как расход циркулирующего газа и давление, на скорость процесса регенерации. Ускорение данного процесса позволит сократить время простоя установки и уменьшить издержки.

Таким образом, целью данной главы является оптимизация использования компрессорного оборудования при проведении регенерации катализатора на примере установки Л-35-11/600. Для ее достижения необходимо решить следующие задачи:

1) На примере реакции выжигания кокса, определить степень влияния расхода циркуляционного газа и давления, как основных параметров режимов работы компрессоров, на скорость регенерации катализатора.

2) Проанализировать каждый используемый вариант с точки зрения размера издержек, возникающих из-за необходимости проведения регенерации катализатора и сокращения сроков регенерации.

3) На основании проведенного анализа выбрать оптимальный вариант использования компрессорного оборудования при проведении регенерации на установке Л-35-11/600.

В результате проведенных расчетов установлено, что основным параметром ускорения процесса регенерации в реакторах со стационарным слоем является линейная скорость потока газа, омывающего зерно катализатора, т.е. чем выше производительность компрессоров, применяемых в процессе выжигания кокса, тем за меньший срок будет проведена регенерация.

Для того, чтобы определить, как изменится скорость протекания процесса при различных вариантах использования компрессорного оборудования мы использовали формулы 19-25. Исходные технологические данные применяемые для расчета представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Исходные данные для расчета альтернативных вариантов использования компрессорного оборудования

<i>Параметр</i>	<i>ПК-3 (24-10)</i>	<i>ПК-4,105</i>	<i>ПК-4(105),2(3)</i>	<i>ПК-2,3</i>
Объемный расход азота, нм ³ /ч	42657	45387	58094	70803
Объемный расход кислорода, нм ³ /ч	389	407	521	635
Объемный расход диоксида углерода, нм ³ /ч	4783	5088	6513	7938
Истинный расход смеси, м ³ /ч	6715	9882	12650	14390
Давление, кгс/см ²	19,4	14,0	14,0	14,0
Температура, °С	482			

В таблице 26 представлены значения расчетного времени протекания процесса для каждого из вариантов использования компрессорного оборудования за исследуемый период времени.

Прогнозируемые сроки регенерации для каждого варианта определялись следующим образом: по имеющимся данным о сроках регенерации катализаторов риформинга на установке Л-35-11/600 в период с 1999 по 2015гг. была определена средняя продолжительность выжига кокса (4-6 суток) с использованием компрессоров производительностью, как у ПК-4,105. Далее соотнося расчетные сроки выжига кокса для производительности компрессоров ПК-4,105 со сроками для других вариантов, было найдено приведенное время (отн. ед.), которое показывает, во сколько раз уменьшится или увеличится период регенерации. При умножении приведенного времени на сроки регенерации, найденные из опытных данных, получаем расчетные сроки регенерации катализатора для разных вариантов использования компрессоров.

Таблица 26 – Прогнозируемые сроки регенерации для разных вариантов использования компрессоров

Компрессор	Расчетное время выжига кокса		Приведенное время, отн.ед.	Средние сроки выжига, сут.
	минуты	часы		
ПК-3 (Л-24-10)	278	4,63	1,2	4,8-7,0
ПК-4,105	231	3,85	1	4-6
ПК-4(105),2(3)	205	3,42	0,89	3,6-5,3
ПК-2,3	192	3,20	0,83	3,2-5

При совместном использовании компрессоров ПК-2,3 установки Л-35-11/600 время выжига кокса в исследуемом временном интервале заметно сокращается, помимо этого, уменьшаются и средние сроки выжига кокса в реакторах. Данные показатели говорят о том, что для интенсификации процесса горения кокса необходимо использовать компрессора ПК-2,3 установки Л-35-11/600.

Любой компрессор после завершения процесса регенерации катализатора нуждается в проведении среднего ремонта, данный факт необходимо учитывать в дальнейшем.

Кроме того, работающие компрессоры потребляют большое количество электроэнергии на питание электродвигателей. Также, для обеспечения требуемой температуры процесса регенерации используется топливный газ, который также является ценным энергоресурсом.

После расчета времени, необходимого для выжига кокса с поверхности катализатора, при изменении его закоксованности от 10 до 25% масс., была установлена стоимость потребляемого топливного газа и электроэнергии за данный временной период. Данные расчетов представлены в таблице 27 и на рисунке 28.

Таблица 27 – Сравнение издержек при различных вариантах использования компрессорного оборудования

Варианты	Ремонт, млн.руб	Время выжига, сут				Затраты на электр-ю (млн.руб)				Затраты на газ (млн.руб)			
		10%	15%	20%	25%	10%	15%	20%	25%	10%	15%	20%	25%
ПК-3 (Л-24/10)	0,54	3,6	5,4	7,2	9	0,4	0,6	0,8	1,0	1,7	2,5	3,3	4,13
ПК-4+ПК-105	0,83	3	4,5	6	7,5	0,8	1,2	1,6	2,0	1,4	2,1	2,8	3,5
ПК-2(3)+ПК4(105)	0,83	2,7	4	5,4	6,8	0,9	1,2	1,6	2,0	1,2	1,8	2,5	3,1
ПК-2+ПК-3	0,83	2,5	3,7	5	6,3	0,7	1,1	1,5	1,9	1,1	1,7	2,3	2,9

Исходя из полученных данных видно, что среднее время выжига кокса увеличивается от степени закоксованности катализатора, это прямопропорционально повышает суммарные издержки, связанные с использованием компрессоров.

Как показано на рисунке 28, при содержании кокса на катализаторе меньше 15% масс. для его регенерации необходимо использовать компрессор ПК-3 установки Л-24-10/2000. Если же массовое содержание кокса достигает 20% масс. целесообразнее использовать компрессора ПК-2,3 установки Л-35-11/600, что позволит уменьшить как время выжига кокса с поверхности катализатора, так и размер финансовых издержек на регенерацию.

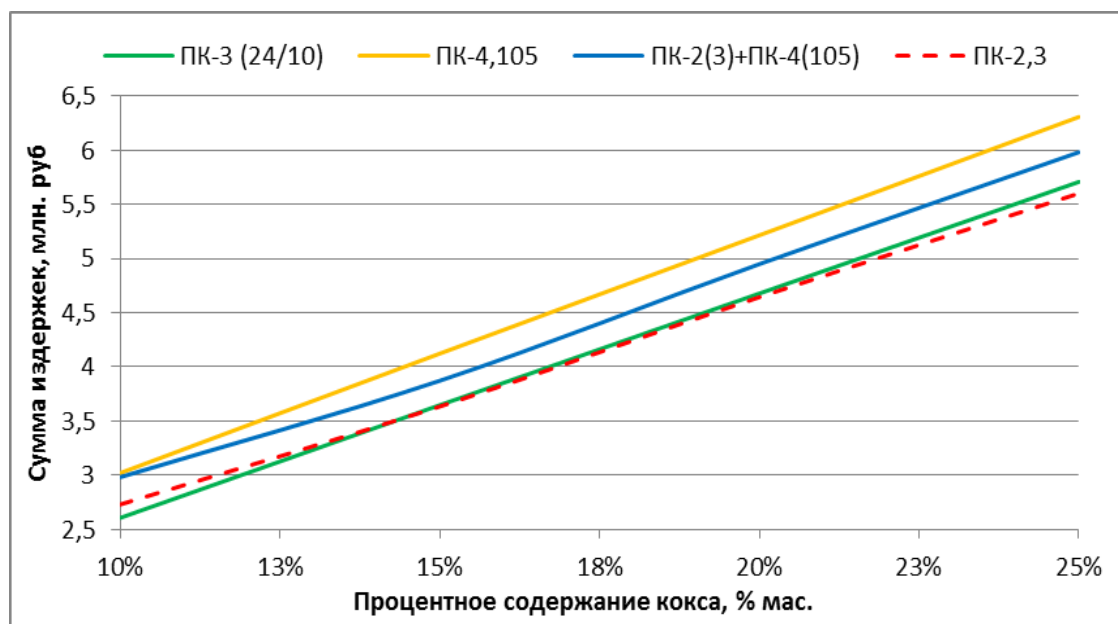


Рисунок 28 – Изменение финансовых издержек от массы кокса на катализаторе

Таким образом, совместное использование компьютерных программ «Aktiv» (Активность) и «Regeneration» (Регенерация) позволило:

- спрогнозировать динамику коксообразования;
- уменьшить массу отлагающегося кокса на катализаторе, за счет сбалансированной подачи воды и хлора в область протекания процесса;
- выдать рекомендации по оптимальному использованию компрессорного оборудования при регенерации, в зависимости от количества адсорбированного кокса на катализаторе;
- уменьшить финансовые издержки процесса, за счет увеличения межрегенерационного цикла и оптимального использования компрессорного оборудования при проведении регенерации.

4.6 Расчет режима регенерации и оптимизация конструкции регенератора установки Л-35-11/1000 после замены катализатора

Более «жесткий» режим работы катализатора на установках с непрерывной регенерацией, чем на установках с периодической регенерацией, а также аппаратные особенности обуславливают еще более важную роль

процесса дезактивации катализатора. Для устранения влияния процессов дезактивации, отработанный катализатор отправляется в специально предусмотренный блок регенерации [70].

В процессе регенерации селективность катализатора, а также его активность восстанавливаются до состояния, близкого к состоянию свежего катализатора. В данном случае, процесс регенерации состоит из четырех стадий и является непрерывным. Каждая стадия протекает в таких рабочих условиях, которые способствуют протеканию необходимых химических реакций.

Выбор конструкции регенератора, а также параметры его работы, становятся в данном случае, одними из наиболее важных этапов проектирования данного процесса. Материал, из которого он изготовлен, совершенство средств автоматизации, удобство и надежность в эксплуатации в значительной степени определяют эффективность всего технологического процесса.

Как и при проведении расчетов аналогичного оборудования, основными параметрами для расчета регенератора процесса каталитического риформинга являются: тепловой и материальный балансы, геометрические размеры – высота и диаметр. Регенератор состоит из четырех зон: зона выжига, зона оксихлорирования, зона сушки и зона восстановления.

В работе проведен сравнительный анализ эффективности работы регенератора с различными конструктивными параметрами на восстановление характеристик катализаторов в процессе их регенерации в зоне выжига кокса и в зоне оксихлорирования катализатора. В качестве исходных данных для расчета принимались данные промышленной установки Л-35/11-1000, такие как: технологические параметры работы, конструктивные особенности оборудования.

На установке использовался катализатор меньшей плотности, который при концентрации кокса 2,2 % масс. на своей поверхности направлялся на регенерацию. Блок регенерации был рассчитан и сконструирован для

использования в нем катализатора, обладающего эксплуатационными характеристиками данной марки. Загрузка нового катализатора (используемого в настоящее время) после ремонта установки, отличающегося от своего предшественника увеличенным в два раза равновесным содержанием кокса (4,1 % масс.), внесла коррективы в технологический режим работы всего блока регенерации. При этом, после загрузки нового катализатора, реконструкция блока регенерации на установке не проводилась. От содержания кокса на катализаторе зависит кратность его циркуляции.

4.6.1 Расчет зоны выжига

На первой стадии процесса регенерации катализатора происходит так называемый, выжиг кокса с его поверхности, путем циркуляции газов регенерации, содержащих кислород. Нежелательным является горение кокса в других зонах регенератора, таких как зона сушки или оксихлорирования, это сопровождается резким поднятием температуры, повреждением оборудования и самого катализатора. Высокая температура способствует необратимой термической дезактивации катализатора, таким образом, оптимальным условиям является полный выжиг кокса в первой зоне [71].

Основными и наиболее контролируемыми параметрами работы зоны выжига являются:

- содержание кокса на отработанном катализаторе;
- скорость циркуляции катализатора;
- скорость циркуляции газов регенерации;
- концентрация кислорода в зоне выжига.

Представленные выше параметры должны обеспечивать полное сгорание кокса, поступающего в зону выжига вместе с катализатором. В зависимости от скорости циркуляции газов регенерации и концентрации кокса на поступающем в зону выжига катализаторе, а также концентрации кислорода в зоне выжига, ограничивается допустимый диапазон изменения скорости

циркуляции катализатора.

Очевидно, повышение концентрации кислорода в газе, который подается на регенерацию, способствует более интенсивному горению и повышению температуры выжига, уменьшение концентрации в свою очередь, ведет к замедлению процесса выжига.

Так как, частое изменение температурного режима и большое число регенераций приводит к ухудшению свойств катализатора, рационально, поддерживать концентрацию кислорода в газе на минимальном уровне, при этом обеспечивая полное удаление кокса с катализатора в зоне выжига. При нормальной работе содержание кислорода в газе поддерживается в пределах 0,5–0,8% мол.

Далее были произведены расчеты двух зон регенератора для двух разных катализаторов. Концентрация кокса на используемом катализаторе является одним из ключевых технологических параметров, лежащих в основе расчета регенератора. У катализатора, используемого изначально и засыпанного после реконструкции блока содержание кокса составляет 2,22% и 4,13% масс. соответственно.

Количество циркулирующего катализатора составляет 1% масс. от общего количества катализатора и составляет $G_{ц.кат} = 895$ кг/ч. Содержание кокса на катализаторе в первом варианте, составляет 2,22% масс. или 19,87 кг/ч. Кокс на 95% мас. состоит из углерода, 5% мас. – водород. По методике, описанной в [72] определяем:

Расход 100%-ного кислорода на сжигание углерода определим по уравнению горения кокса:



Отсюда находим

$$G_{O_2}^c = \frac{G_{КОКС} \cdot 0,95 M_{O_2}}{M_{КОКС}} = \frac{19,87 \cdot 0,95 \cdot 32}{12} = 50,33 \text{ кг/ч}$$

Здесь, M_{O_2} – молярная масса кислорода (32);

$M_{КОКС}$ – молярная масса кокса (принимая упрощенно $M_{КОКС} = 12$);

$G_{\text{кокс}}$ – масса кокса поступающего в регенератор.

Расход кислорода на образование водяного пара из водорода кокса составит:

$$G_{O_2}^H = \frac{G_{\text{кокс}} \cdot 0,05 \cdot M_{O_2}}{2M_{H_2}} = \frac{19,87 \cdot 0,05 \cdot 32}{4} = 7,9 \text{ кг/ч}$$

Тогда общий расход кислорода будет равен:

$$G_{O_2} = 50,33 + 7,9 = 58,23 \text{ кг/ч}$$

Расход свежего воздуха, подаваемого из зоны оксихлорирования на регенерацию, с учетом мольного содержания в нем кислорода $y'_{O_2} = 0,21$ определяется по соотношению:

$$G_{\text{возд}} = \frac{G_{O_2} \cdot M_{\text{возд}}}{(0,21 - 0,005)M_{O_2}} = \frac{58,23 \cdot 28,8}{(0,21 - 0,005) \cdot 32} = 255,64 \text{ кг/ч}$$

Здесь, $M_{\text{возд}}$ – средняя молярная масса воздуха (28,8);

Затем определяем состав газа регенерации.

Расход газа регенерации (вместе с подаваемым из зоны оксихлорирования воздухом) будет равен:

$$G_{\text{г.р.}} = \frac{G_{O_2} \cdot M_{\text{г.р.}}}{(0,008 - 0,005)M_{O_2}} = \frac{58,23 \cdot 29,9}{(0,008 - 0,005) \cdot 32} = 18136,22 \text{ кг/ч}$$

Здесь, 0,008 и 0,005 – мольная доля кислорода в газе регенерации на входе в зону выжигания и отводимом в адсорбер газе регенерации.

Расход суммарного газа регенерации с учетом количества выжигаемого кокса составит:

$$G_{\Sigma \text{г.р.}} = G_{\text{г.р.}} + G_{\text{кокс}} = 18136,22 + 19,87 = 18156,9 \text{ кг/ч}$$

Расход циркулирующего газа регенерации (без воздуха, вводимого из зоны сушки и выжигаемого кокса):

$$G_{\text{ц.г.р.}} = 18136,22 - 255,64 = 17880,58 \text{ кг/ч}$$

Суммарный объем газов регенерации при температуре и давлении на выходе из регенератора вычисляем по уравнению:

$$V_{\Sigma \text{г.р.}} = \frac{G_{\Sigma \text{г.р.}}}{M_{\text{ср}}} \cdot 22,4 \cdot \frac{(t + 273) \cdot 1}{273 \cdot P} = \frac{18156,9}{29,9} \cdot 22,4 \cdot \frac{(510 + 273) \cdot 1}{273 \cdot 2,5} = 15605,5 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Рассчитываем массу катализатора в регенераторе:

$$G_p = \frac{1000 \cdot G_{\text{кокс}}}{q} = \frac{1000 \cdot 19,87}{20} = \mathbf{993,5 \text{ кг}}$$

Здесь, q – коксосъем – количество кокса, выжигаемого в час на тонну катализатора. $q = 20$ кг/ч на тонну катализатора.

Продолжительность пребывания катализатора в зоне выжига определяем по формуле:

$$\tau_{\text{кат}} = \frac{G_p \cdot 60}{G_{\text{ц.к.}}} = \frac{993,5 \cdot 60}{895} = \mathbf{67 \text{ мин}}$$

Объем рабочей зоны выжига кокса вычисляют исходя из его насыпного веса в этой зоне. Поскольку катализатор находится в виде плотного слоя, $u_{\text{кат}} = 540 \text{ кг/м}^3$,

$$V_{\text{выж}} = \frac{G_p}{u_{\text{кат}}} = \frac{993,5}{540} = \mathbf{1,84 \text{ м}^3}$$

Сечение зоны выжига определяют по рассчитанному объему и допустимой скорости паров в регенераторе. Значение допустимой скорости паров w принимаем равным 2 м/с .

$$S_{\text{выж}} = \frac{V_{\Sigma \text{г.п.}}}{3600 \cdot w} = \frac{15605,5}{3600 \cdot 2} = \mathbf{2,2 \text{ м}^2}$$

Тогда внутренний диаметр зоны выжига

$$D_{\text{выж}} = \sqrt{\frac{4S_{\text{выж}}}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 2,2}{3,14}} = \mathbf{1,7 \text{ м}}$$

Принимаем значение диаметра регенератора в зоне выжига равным $2,4 \text{ м}$.

Затем рассчитываем высоту слоя катализатора в зоне выжига

$$H_{\text{выж}} = \frac{V_{\text{выж}}}{S_{\text{выж}}} = \frac{1,84}{2,2} = \mathbf{0,83 \text{ м}}$$

Скорость движения катализатора в зоне выжига определяем по уравнению:

$$w_{\text{кат}} = \frac{H_{\text{выж}} \cdot 1000}{\tau_{\text{кат}} \cdot 60} = \frac{0,83 \cdot 1000}{67 \cdot 60} = \mathbf{0,206 \text{ мм/с}}$$

Общая высота зоны выжига:

$$H_{\Sigma \text{выж}} = H_{\text{выж}} + D_{\text{выж}} = \mathbf{0,83 + 1,7 = 2,53 \text{ м}}$$

Основные результаты аналогичных расчетов для катализатора, засыпанного после реконструкции представлены для сравнения в таблице 28.

Таблица 28 – Сравнительный расчет параметров зоны выжига кокса при различной кратности циркуляции катализатора

Параметр	Вариант 1	Вариант 2
Общий расход кислорода, кг/ч	58,23	108,40
Расход суммарного газа регенерации, кг/ч	18156,90	33798,96
Расход циркулирующего газа регенерации, кг/ч	17880,58	33286
Продолжительность пребывания катализатора в зоне выжига, мин	67	124
Внутренний диаметр, м	1,7	2,3
Скорость движения катализатора в регенераторе, мм/с	0,206	0,110
Общая высота зоны, м	2,53	3,12
Состав кокса (водород/углерод)	1,47	1,55
Максимальный разогрев катализатора, К	873	873
Начальное содержание кокса на катализаторе, кг/кг	0,05	0,10

Из представленных расчетов видно, что марка используемого катализатора, обладающего индивидуальными технико-эксплуатационными характеристиками, оказывает прямое влияние на оптимальные геометрические размеры и конструкцию зоны выжига регенератора.

Как видно из данных таблицы 28, для успешной регенерации катализатора, засыпанного после ремонта и используемого в настоящее время, зона выжига катализатора должна быть больше по размерам (вариант 2), чем используемая в данный момент на установке (вариант 1) при увеличении кратности циркуляции в реакторе. Уменьшенные геометрические размеры зоны выжига (рисунок 6) приводят к увеличению времени пребывания катализатора в данной зоне в два раза и, соответственно, уменьшают скорость движения катализатора вдвое. Увеличение содержания кислорода в зоне выжига, необходимое для удаления большего количества кокса, приводит к повышению расхода циркулирующих газов регенерации и увеличивает скорость выжига кокса

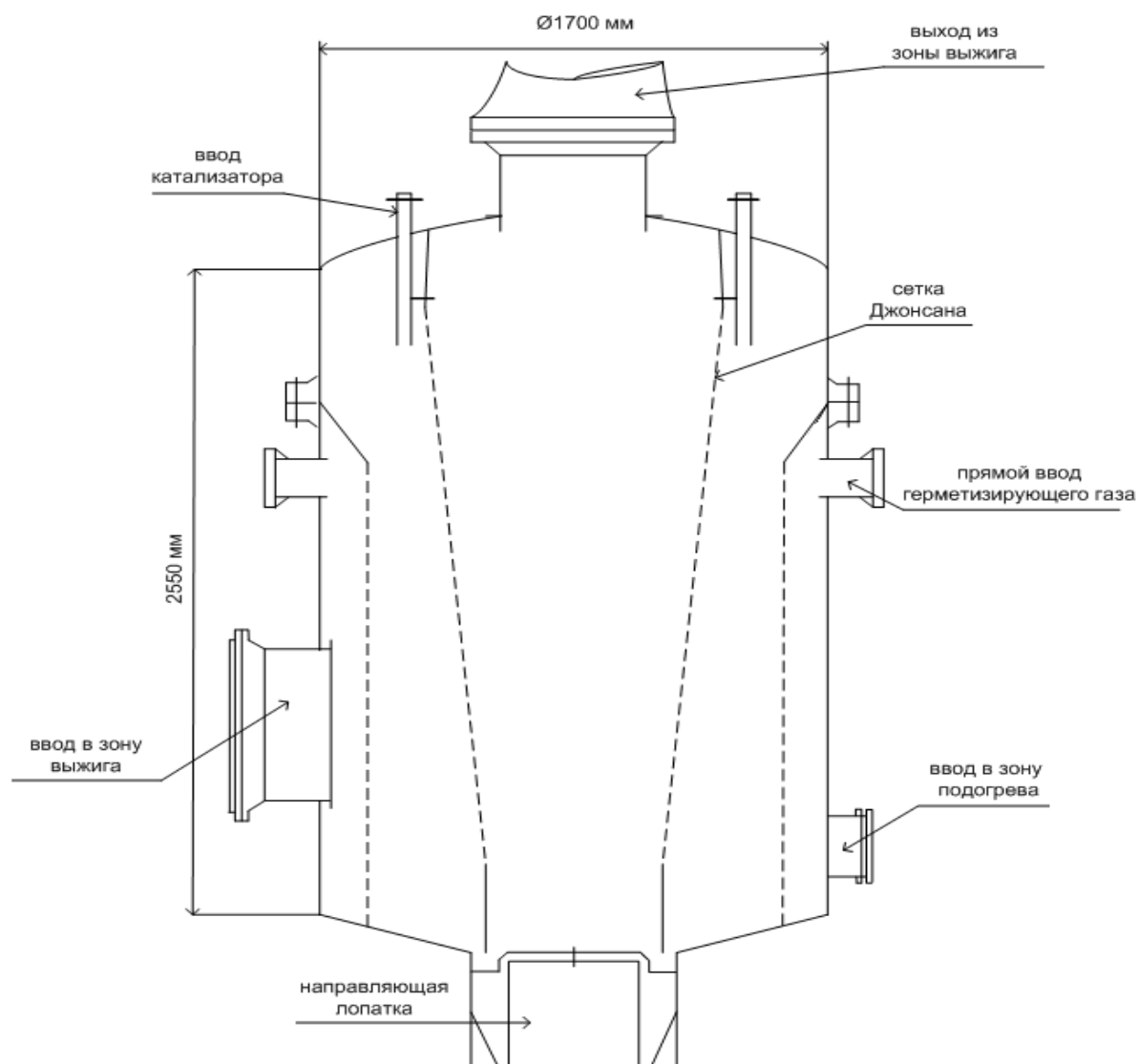


Рисунок 29 – Внутреннее устройство зоны выжига регенератора

На рисунках 30 и 31 показаны зависимости изменения максимального разогрева катализатора и времени выжига от концентрации кокса.

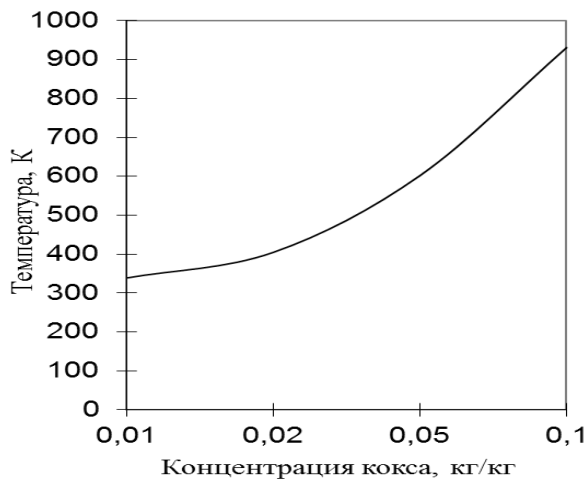


Рисунок 30 – Зависимость изменения максимального разогрева катализатора от концентрации кокса

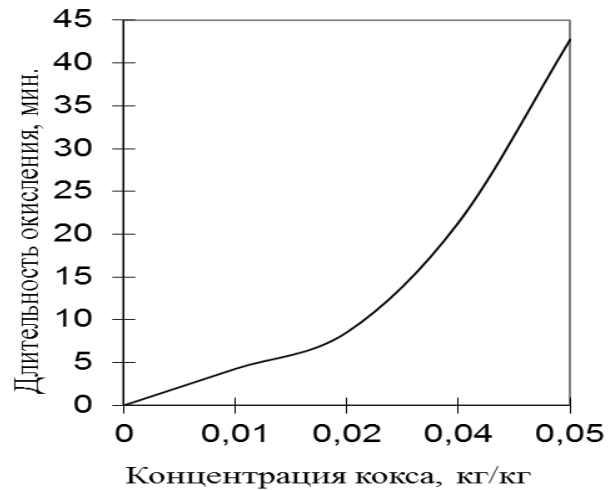


Рисунок 31 – Зависимость времени выжига от концентрации кокса

Как уже было сказано, резкое снижение эксплуатационных характеристик катализатора, является следствием длительного воздействия на него высоких температур, по причине увеличенного времени пребывания катализатора в зоне выжига регенератора. Также, необходимо указать, что по мере увеличения расхода циркулирующих газов регенерации, обеспечивающих повышенное содержание кислорода в зоне выжига, также увеличиваются мощности компрессоров и потребляемая ими электроэнергия, что приводит к дополнительным финансовым и материальным издержкам.

4.6.2 Расчет зоны оксихлорирования

В этом разделе приведен расчет зоны хлорирования для двух катализаторов.

Температура засыпанного изначально катализатора на входе в зону оксихлорирования составляет 510°C, на выходе из нее 565°C. Воздух в эту зону поступает из зоны сушки, а затем направляется в зону выжига кокса. Количество подаваемого воздуха равно требуемому его количеству для выжига кокса, поэтому из зоны сушки избыточное количество воздуха сбрасывается в атмосферу.

Хлорорганическое соединение подается в зону оксихлорирования с целью поддержания кислотной функции катализатора. Рекомендуемое содержание хлора в регенерированном катализаторе находится в диапазоне 1,1–1,2% масс.

В отличие от зоны выжига, при расчете зоны оксихлорирования регенератора, определяется необходимая подача хлорорганического соединения для восстановления кислотной функции катализатора, при этом должно соблюдаться несколько условий: концентрация хлора на катализаторе до и после регенерации должна составлять 0,95% масс. и 1,2% масс. соответственно.

При скорости циркуляции катализатора 895 кг/ч количество хлора, вводимого в катализатор, определяем, как:

$$G_{\text{cl}} = G_{\text{ц.к.}} \cdot \frac{1,2-0,95}{100} = \frac{895 \cdot 0,25}{100} = 2,2375 \text{ кг/ч}$$

Если вводимое хлорорганическое соединение – трихлоэтилен $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, содержащий 79,78% масс. хлора, то его расход будет равен:

$$G_{\text{тхэ}} = \frac{100 \cdot 2,2375}{79,78} = 2,804 \text{ кг/ч}$$

Объем воздуха, подаваемого из зоны сушки, при температуре и давлении на выходе из зоны оксихлорирования (565°C ; $2,6 \text{ кгс/см}^2$) вычисляют по уравнению:

$$V_{\text{возд}} = \frac{G_{\text{возд}}}{M_{\text{возд}}} \cdot 22,4 \cdot \frac{(t+273) \cdot 1}{273 \cdot P} = \frac{255,64}{28,8} \cdot 22,4 \cdot \frac{565+273}{273 \cdot 2,6} = 234,74 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Если продолжительность пребывания катализатора в зоне оксихлорирования составляет 50 мин, то массу катализатора в данной зоне вычисляем по соотношению:

$$G_{\text{окс}} = \tau_{\text{кат}} \cdot \frac{G_{\text{ц.к.}}}{60} = 50 \cdot \frac{895}{60} = 745,8 \text{ кг}$$

Отсюда объем рабочей зоны оксихлорирования

$$V_{\text{окс}} = \frac{G_{\text{окс}}}{\rho_{\text{кат}}} = \frac{745,8}{540} = 1,38 \text{ м}^3$$

Сечение зоны оксихлорирования при допустимой скорости воздуха $\omega = 0,2 \text{ м/с}$:

$$S_{\text{окс}} = \frac{V_{\text{возд}}}{3600 \cdot \omega} = \frac{234,74}{3600 \cdot 0,2} = 0,326 \text{ м}^2$$

Тогда внутренний диаметр зоны оксихлорирования:

$$D_{\text{окс}} = \sqrt{\frac{4 \cdot S_{\text{окс}}}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 0,326}{3,14}} = 0,64 \text{ м}$$

Принимаем $D = 0,7 \text{ м}$.

Высота слоя катализатора в зоне оксихлорирования:

$$H_{\Sigma\text{окс}} = \frac{V_{\text{окс}}}{S_{\text{окс}}} = \frac{1,38}{0,326} = 4,23 \text{ м}$$

Общая высота данной зоны:

$$H_{\Sigma\text{окс}} = H_{\text{окс}} + D_{\text{окс}} = 4,23 + 0,64 = 4,87 \text{ м}$$

Принимаем $H = 4,9 \text{ м}$.

В таблице 29 представлены результаты расчета зоны оксихлорирования для оптимальной работы катализаторов обоих вариантов.

Таблица 29 – Сравнительный расчет зоны оксихлорирования

Параметр	Вариант 1	Вариант 2
Объем воздуха, подаваемого из зоны сушки, м ³ /ч	234,74	436,86
Массу катализатора в данной зоне, кг	745,8	745,8
Объем рабочей зоны, м ³	1,38	1,38
Внутренний диаметр, м	0,7	0,9
Общая высота данной зоны, м	4,9	3,2

Из представленных результатов расчета и по аналогии с зоной выжига можно сделать вывод, что для разных марок катализатора геометрические размеры зоны оксихлорирования регенератора, обеспечивающие полноценный процесс восстановления кислотной функции, также различны. В таблице 30 более подробно показано влияние неоптимальных геометрических размеров зоны оксихлорирования на протекание данного процесса.

Таблица 30 – Данные по работе зоны оксихлорирования регенератора установки Л-35-11/1000

Номер пробы	Концентрация хлора на катализаторе до регенерации, % масс.	Концентрация хлора на катализаторе после регенерации, % масс.
Проба 1	0,04	1,03
Проба 2	0,04	1,01
Проба 3	0,02	0,93
Проба 4	0,03	0,95
Проба 5	0,02	0,96
Проба 6	0,03	0,93
Проба 7	0,03	0,93
Проба 8	0,02	0,91

В таблице 30 показано, что недостаточные для регенерации катализатора геометрические размеры зоны оксихлорирования отрицательно влияют на восстановление его кислотной функции. Содержание хлора на катализаторе после регенерации не соответствует оптимальному. Рекомендуемое производителем содержание хлора в регенерированном катализаторе находится в диапазоне 1,1–1,2% масс. Уменьшение концентрации хлора способствует ослаблению кислотной функции катализатора, это приводит к снижению октанового числа целевого продукта - риформата.

Подводя итоги расчета регенератора установки Л-35-11/1000 Омского НПЗ можно сделать о том, что регенератор эксплуатируется в неоптимальном режиме и не предназначен для регенерации засыпанного катализатора.

Минусы процесса регенерации катализатора засыпанного в регенератор установки Л-35-11/1000 после реконструкции:

- ухудшение эксплуатационных характеристик катализатора из-за длительного воздействия высоких температур;

- повышение мощности компрессоров, обеспечивающих циркуляцию газов регенерации, приводит к увеличению потребления электроэнергии и дополнительным финансовым затратам;

- увеличение скорости выжига кокса способствует тому, что сетки в зоне выжига быстрее забиваются крошкой катализатора, это приводит к уменьшению способности зоны удалять кокс с поверхности катализатора и к более частой замене сеток;

- уменьшение содержания хлора на регенерированном катализаторе, как следствие, снижение кислотной функции.

В качестве альтернативы предлагается использовать регенератор другой конструкции, обеспечивающий оптимальный режим регенерации катализатора, предварительно произведя экономический анализ эффективности данной замены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам выполненного исследования сформулированы следующие выводы:

1. Коксогенные структуры, вызывающие дезактивацию Pt-катализатора в процессе риформинга, имеют аморфную природу и участвуют в реакциях окисления и гидрирования при добавлении H_2O и H_2 соответственно, причем данные реакции являются обратимыми: $\Delta G = -50,84$ кДж/моль для реакции окисления кокса, $\Delta G = -45,8$ кДж/моль для реакции гидрирования кокса.

2. Установлено, что вода является активным компонентом в реакции окисления коксогенных структур и ее добавление в процесс снижает их концентрацию. С целью достижения максимальной конверсии реакции окисления коксогенных структур необходимо корректировать расход подаваемой воды в зависимости от температуры на входе в реактор. Согласно проведенным расчетам, для рабочего интервала температур процесса риформинга оптимальный расход воды варьируется от 0,30 л/час до 0,55 л/час. В результате, количество кокса на катализаторе уменьшается на 7% масс., а межрегенерационный пробег Pt-Re катализатора увеличивается с 14 до 16,5 месяцев.

3. Предложен метод расчета оптимальной подачи хлорорганического соединения в реакционный контур, учитывающий изменение расхода подаваемой в реактор воды, средневзвешенную температуру слоя катализатора, а также площадь удельной поверхности катализатора (в зависимости от количества проведенных регенераций площадь изменяется от 200 до 140 $\text{м}^2/\text{г.}$). Данный метод расчета обеспечивает сохранение сбалансированности кислотной и металлической функций катализатора риформинга.

4. Согласно проведенным расчетам, оптимальная концентрация хлора на Pt-Re-катализаторе при технологических условиях работы установки риформинга Л-35-11/600 со стационарным слоем катализатора поддерживается

путем дозирования в гидрогенизат хлорорганических соединений в пределах 1,1-1,3 ppm. При этом фактический профиль концентрации хлора имеет нисходящий тренд и изменяется от 1,7 ppm в начале и до 0,4 ppm в конце рабочего цикла катализатора.

5. С использованием математической модели установлено, что при регенерации катализатора на установке Л-35-11/600 на стадии выжига кокса целесообразно использовать компрессоры ПК-2 и ПК-3. Данные компрессоры обеспечивают расход газов регенерации до $71000 \text{ м}^3/\text{ч}$, который позволяет уменьшить скорость внешней диффузии молекул кислорода к поверхности закоксованного катализатора. Тем самым, использование компрессоров ПК-2 и ПК-3 позволяет более равномерно распределить процесс горения кокса по реакторам и интенсифицировать весь процесс регенерации. Средние сроки стадии выжига кокса при регенерации составят 77-120 часов в зависимости от количества образовавшегося кокса.

6. Расчетами показано, что после замены катализатора риформинга на установке Л-35-11/1000, работающей по системе с непрерывной регенерацией катализатора, на новый катализатор с увеличенным в два раза равновесным содержанием кокса (от 2,2% масс. до 4,1% масс.) зона выжига кокса в реакторе-регенераторе также должна быть увеличена до $12,95 \text{ м}^3$. Неоптимальные геометрические размеры зоны выжига приводят к увеличению времени пребывания катализатора в данной зоне с 67 до 124 минут и уменьшению скорости циркуляции катализатора по реакторному блоку в целом.

7. Увеличение зоны оксихлорирования позволит сбалансировать кислотную функцию регенерированного катализатора за счет повышения концентрации хлора и равномерности его распределения по поверхности катализатора. Увеличение концентрации хлора в катализаторе до 1,1-1,2% масс. (в текущих условиях она составляет 0,91-1,03% масс.) увеличит октановое число вырабатываемого на установке Л-35-11/1000 риформата на 0,8 пункта и поднимет его значение до величины 104 пункта по исследовательскому методу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий / В.Е. Сомов, И.А. Садчиков, В.Г. Шершун, Л.В. Корешков – М.: ОАО «ЦНИИТЭнефтехим», 2002. – 292 С.
2. Nakamura D. Ethylene capacity rising, margins continue to suffer / D. Nakamura // Oil and Gas. – 2002. – Vol.100. – №10. – P.66-122.
3. Левинбук М.И. О некоторых проблемах российской переработки / М.И. Левинбук, Э.Ф. Каминский, О.Ф. Глаголева // Химия и технология топлив и масел. – М., 2000. – №2. – С.6-11.
4. Современное состояние процесса каталитического риформинга бензиновых фракций. Опыт производства и промышленной эксплуатации катализаторов риформинга серии ПР / Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов, В.В. Пашков, А.Г. Проскура, Е.В. Затолокина, И.Е. Удрас, А.С. Белый // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – М., 2007. – т. LI №4. – С.60-69.
5. Коржубаев А.Г. Современное состояние нефтеперерабатывающей промышленности России / А.Г. Коржубаев, И.А. Соколова, А.С. Ивашин // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – М., 2011. – С.50-62.
6. Дуплякин В.К. Современные проблемы российской нефтепереработки и отдельные задачи ее развития / В.К. Дуплякин // Российский химический журнал. – 2007. – т. LI №4. – С.11-12.
7. Проблемы нефтепереработки в России и пути их решения, по материалам круглого стола Технологического Центра «Россия - Евросоюз» // Нефть, газ и энергетика. – 2006. – №1. – С.6-8.
8. Бородачева А.В. Тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности и экономические особенности нефтепереработки в России / А.В. Бородачева, М.И. Левинбук // Российский журнал. – 2008. – т. LII №6. – С.37-43.

9. Нефедов Б.К. Пути развития и модернизации российских НПЗ / Б.К. Нефедов // Катализ в промышленности. – 2008. – №1. – С.33-40.
10. Рябов В.А. Углубление переработки нефти и повешение качества нефтепродуктов – основные направления развития отрасли / В.А. Рябов // Мир нефтепродуктов. – 2007. – №7. – С.15-17.
11. Jones D. Catalytic reforming / D. Jones, P Pujad'o // Handbook of Petroleum Processing. – 2006. – Ch.5. – P.217-237.
12. Технология получения высокооктанового компонента автомобильных бензинов на установках каталитического риформинга / Н.А. Усакова, В.Б. Мельников, Л.В. Демина, В.М. Демин, Р.В. Карпенко // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1999. – №5. – С.17-19.
13. Использование прямогонной бензиновой фракции в процессе производства высокооктанового бензина / Ю.С. Белоусова, А.Е. Белоусов, А.И. Осадченко, Ю.П. Ясьян // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – №3. – С.10-13.
14. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти / П.Г. Баннов – М.: ОАО «ЦНИИТЭнефтехим», 2001. – Т.1.– 227 С.
15. Peters T.S. Platforming technology advances: cyclex system for increased hydrogen production from a fixed-bed reforming unit / T.S. Peters // NPRA, annual meeting – San antonio, USA – 23-25 march 2003.
16. Domergue B. Octanizing reformer options / B. Domergue, P.Y. Goff, J. Ross // Petroleum technology quarterly. – 2006. – Q1. – P.67-73.
17. Гофф П.Ю. Современные катализаторы для риформинга / П.Ю. Гофф // Нефтегазовые технологии. – 2010. – №3. – С.93-96.
18. Норманн Г.Л. Реконструкция установок риформинга со стационарным слоем катализатора под процесс ЮОПи ССР – Платформинг (с непрерывной регенерацией катализатора) / Г.Л. Норманн // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1994. – №7. – С.3-10.

19. Разработка процесса каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора / Б.Б. Жарков, Р.Н. Шапиро, Ю.Л. Краев, А.П. Федоров // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1999. – №8. – С.4-8.
20. Особенности каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора / В.Г. Рассадин, О.В. Дуров, В.Н. Славин и др. // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – №5. – С.8-12.
21. Реконструкция секции 200 установки ЛК-6У на процесс дуалформинг Французского института нефти. Опыт пуска и эксплуатации / В.В. Якушев, А.В. Бацелев, И.Г. Головачев, П. Ам, Ф. Ленди, А. Рукье // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1999. – №11. – С.19-27.
22. Улучшение выходов реформата на НПЗ / Г. Аргиров, Д. Стратиев, И. Шишкова, Т. Цынков // Нефтегазовые технологии. – 2009. – №2. – С.90-97.
23. Туманян Б.П. Каталитический риформинг: технологические аспекты и расчет основного оборудования / Б.П. Туманян, Н.Н. Петрухина, И.М. Колесников – М.: Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2012. – 176 С.
24. Опыт промышленной эксплуатации катализаторов риформинга производства ОАО «АЗК и ОС» / И.Д. Резниченко, М.И. Целютина, О.М. Посохова и др. // Катализ в промышленности. – 2009. – №1. – С.57-61.
25. Discuss how CCR platforming catalysts target a range of objectives / M.P. Lapinski, M.J. Wier, S. Metro, L.Guihe // Hydrocarbon engineering. – №11. – 2010. – P.5-10.
26. Lapinski M.P. Innovating for increased reforming capacity / M.P. Lapinski, R.R. Rosin, R.J. Anderle // Hydrocarbon engineering. – 2004. – №9. – P.29-31.
27. Increasing catalytic reforming yields / M.P. Lapinski, J. Zmich, S. Metro, N. Chaiyasit, K. Worasinsiri // PTQ Catalysis. 2008. – P.23-25.
28. Metro S. R-262 Catalyst technical sheet, www.uop.com/objects/R262.pdf - 2007.

29. Bussche K.V. American Fuel and Petrochemical Manufacturers Annual Meeting paper from NCRA / K.V. Bussche, S. Metro // Hydrocarbon engineering. – 2012. – №11. – P.59-64.
30. Abdullah M. A. Catalytic naphtha reforming / M. A. Abdullah // Encyclopedia of chemical processing. – 2006. – P.397-406.
31. Silvy R.P. Future trends in the refining catalyst market / R.P. Silvy // Applied catalysis A: General. – 2004. – Vol.261. – No.2. – P.247-252.
32. Гофф П.Ю. Современные катализаторы для риформинга / П.Ю. Гофф // Нефтегазовые технологии. – 2010. – №3. – С.93-96.
33. GIBBS. Моделирование в нефтегазовой отрасли. Обзоры и статьи. Моделирующие программы для нефтяной и газовой промышленности. Интернет ресурс, режим доступа www.gibbsim.ru/Amodeling_review.html.
34. Gilbert F. F. On fundamental kinetic equations for chemical reactions and processes / F.F. Gilbert // Current Opinion in Chemical Engineering. – 2014. – Vol.5. – P.1-6.
35. Kinetic model of the catalytic reforming of gasolines in moving-bed reactor / E.D. Ivanchina, D.D. Uvarkina, M.V. Korolenko, A.V. Kravtsov, M.S. Gyngazova // Catalysis in Industry. – 2010. – P.374-380.
36. Sharikov Yu.V. Universal model for catalytic reforming / Yu.V. Sharikov, P.A. Petrov. // Chemical and Petroleum Engineering. – 2007. – No.43. – P.580-584.
37. Ancheyta-Juárez J. Studies in Surface / J. Ancheyta-Juárez, E. Villafuerte-Macías // Science and Catalysis. – 2001. – No.133. – P.615-618.
38. Hou W. Modeling, Simulation and Optimization of a whole industrial catalytic naphtha reforming process on Aspen Plus platform / W. Hou, H. Su, Y. Hu, J. Chu // China Journal Chemical Engineering. – 2006. – No.14. – P.584-591.
39. Detailed kinetic models for catalytic reforming / W. Wei, C.A. Bennett, R. Tanaka, G. Hou, M.T. Klein // Fuel Processing Technology. – 2008. – No.89. – P.344-349.

40. Reactor modeling and simulation of moving-bed catalytic reforming process / M.S. Gyngazova, A.V. Kravtsov, E.D. Ivanchina, M.V. Korolenko, N.V. Chekantsev // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol.176-177. – P.134-143.
41. Unsteady-state kinetic simulation of naphtha reforming and coke combustion processes in the fixed and moving catalyst beds / A.N. Zagoruiko, A.S. Belyi, M.D. Smolikov, A.S. Noskov // Catalysis Today. – 2014. – Vol.220-222. – P.168-177.
42. Кравцов А.В. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы / А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина – Томск: STT – 2000. – 192 С.
43. Оптимизация внутренних устройств реакторов риформинга с использованием нестационарной кинетической модели / А.В. Костенко, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007 – №1. – С.18-22.
44. Оптимизация конструкции реакторного блока установки Л-35-11/1000 с применением математической модели / А.Г. Каракулов, Е.С. Шарова, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Н.В. Чеканцев, Е.С. Климова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011 – №8. – С.46-50.
45. Выбор критерия оценки эффективности использования Pt-катализаторов в процессе риформинга / Е.С. Шарова, А.Г. Каракулов, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Е.С. Климова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – №3. – С.3-8.
46. Моделирование промышленных нефтехимических процессов с использованием объектно-ориентированного языка Delphi / И.М. Долганов, Е.В. Францина, Ю.И. Афанасьева, Э.Д. Иванчина, А.В. Кравцов // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т.317. – №5. – С.57-61.
47. Иванчина Э.Д. Повышение технико-экономической эффективности каталитического риформинга с использованием компьютерной моделирующей системы / Э.Д. Иванчина, В.В. Дериглазов, И.К. Занин // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т.319. – №3. – С.105-109.

48. Математическое моделирование каталитических процессов переработки углеводородного сырья / А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, А.В. Костенко, Е.М. Юрьев, В.С. Бесков // Катализ в промышленности. – 2008. – №6. – С.41-46.
49. Кравцов А. В. Математическое моделирование многокомпонентных химических процессов: учебное пособие / А.В. Кравцов – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 108 С.
50. The way of increasing resource efficiency of naphtha reforming under conditions of catalyst acid and metal activity balance by mathematical modeling method / A.G. Koksharov, E.D. Ivanchina, S.A. Faleev, A.I. Fedyushin // *Prosedia Engineering*. – Vol.113. – 2015. – P.1-7.
51. El-Kady F.Y.F. Predicted influence of pore structure modifications for catalyst pellets deactivated by fouling / F.Y.F. El-Kady, R. Mann // *Journal of Catalysis*. – 1981. – Vol.69. – №1. – P.147-157.
52. Sie S.T. Catalyst deactivation by poisoning and pore plugging in petroleum processing / S.T. Sie // *Catalyst Deactivation* edited by B. Delmon and G.F. Froment. – 1980. – Vol.6. – P.545-569.
53. Ostrovskii N.M. Kinetic equation for catalyst deactivation / N.M. Ostrovskii, G.S. Yablonskii // *Reaction kinetics and catalysis letters*. – 1989. – Vol.39. – №2. – P.287-292.
54. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов. Разработка моделей и их применение: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук: спец. 02.00.15 / Островский Николай Михайлович. – Омск, 1998. – 38 С.
55. Mechanism of coke formation during naphtha reforming / J.M. Parera, N.S. Figoly, J.N. Beltramini, F.J. Churin, R.A. Cabrol // *8th International congress on catalysis*. – Weinheim, 1984. – Vol.2. – P.593-601.

56. Deactivation of reforming catalysts. Coke formation on metallic and acidic centers / N.M. Ostrovskii, E.M. Chalganov, Yu.K. Demanov, Yu.N. Kolomytsev, O.B. Bogomolova // *Reaction kinetics and catalysis letters*. – 1990. – V.41. – №2. – P.277-282.
57. Bacaud R. Mössbauer spectra investigation of the role of tin in platinum-tin reforming catalysts / R. Bacaud, P. Bussiere, F. Figueras // *Journal of Catalysis*. – 1981. – Vol.69. – №2. – P.399-409.
58. Gabrilovski E. Spectroscopic study of the coke formation of butane and butane on alumina / E. Gabrilovski, M. Primet // *Journal of the Chemical Society, Faraday transactions*. – 1985. – Pt.1. – Vol.81. – №2. – P.497-508.
59. Масагутов Р.М., Регенерация катализаторов в нефтепереработки и нефтехимии / Р.М. Масагутов, Б.Ф. Морозов, Б.И. Кутепов – М.: Химия, 1987. – 144 С.
60. Бесков В.С. Общая химическая технология / В.С. Бесков – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 452 С.
61. Моделирования процесса регенерации Pt-катализаторов риформинга бензинов и дегидрирования высших парафинов / И.К. Занин, С.Ю. Иванов, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина, А.В. Кравцов // *Известия Томского политехнического университета*. – 2011. – Т.319. – №3. – С.96-99.
62. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий – М.: Наука, 1987. – 502 С.
63. Туманян Б.П. Каталитический реформинг: технологические аспекты и расчет основного оборудования / Б.П. Туманян, Н.Н. Петрухина, И.М. Колесников – М.: Техника, ТУМА ГРУПП, 2012. – 176 С.
64. Боресков Г.К. Катализ в производстве серной кислоты / Г.К. Боресков – М.: Госхимиздат, 1954. – 348 С.
65. Справочник химика Том V. – Л.: Химия, 1966. – 974 С.
66. Дидушинский Я. Основы проектирования каталитических реакторов / Я. Дидушинский – М.: Химия, 1972. – 376 С.

67. Кафаров В.В. Введение в инженерные расчеты реакторов с неподвижным слоем катализатора / В.В. Кафаров, Г.В. Михайлов – М.: МХТИ им. Менделеева, 1969. – 158 С.
68. Растатурин В.А., Проектирование химических реакторов для проведения гетерогенных каталитических реакций на неподвижном катализаторе / В.А. Растатурин, В.М. Соколов – Л.: Химия, 1983. – 100 С.
69. Томас Дж. Гетерогенный катализ / Дж. Томас, У. Томас – М.: Мир, 1969. – 452 С.
70. Особенности технологии и результаты модернизации процесса каталитического риформинга / А.В. Ишмурзин, А.Б. Дорощук, А.А. Яшин, В.Б. Марышев, А.И. Осадченко // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – №4. – С.35-37.
71. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию / Ю.И. Дытнерский – М.: ООО ИД «Альянс» – 3-е изд., стереотипное. – 2007. – 496 С.
72. Лащинский А.А. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры: Справочник / А.Р. Толчинский – М.: ООО ИД «Альянс» – 3-е изд., стереотипное – 2008. – 752 С.
73. Оптимизация режимов работы катализаторов риформинга с использованием метода математического моделирования / А.Г. Кокшаров, Э.Д. Иванчина, Е.С. Чернякова, С.А. Фалеев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – №.10. – С.25-29.
74. Кокшаров А.Г. Снижение коксообразования в каталитическом реакторе риформинга оптимизацией водно-хлорного баланса реакционной зоны / А.Г. Кокшаров, Э.Д. Иванчина, С.А. Фалеев, Е.С. Чернякова, В.А. Чузлов, П.А. Глик // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – №.10. – С.19-26.
75. Кокшаров А.Г. Оптимизация процесса регенерации катализаторов риформинга на примере установки Л-35-11/600 / А.Г. Кокшаров // Бурение и нефть. – 2017. – №.11. – С.40-41.

76. Heavy naphtha fractions 85-155 C recycling in the catalytic reforming industrial unit / A.G. Koksharov, E.S. Chernyakova, E.D. Ivanchina, I.V. Yakupova // *Procedia Chemistry*. – 2015. – Vol.15. – P.378-383.
77. Bifunctional Pt-Re reforming catalysts properties modeling / A.G. Koksharov, S.A. Faleev, E.S. Chernyakova, E.D. Ivanchina, I.V. Yakupova, V.A. Chuzlov // *Petroleum and Coal*. – 2016. – Vol.58 – №.7. – P.726-731.
78. Способ повышения ресурсоэффективности процесса риформинга бензинов при сбалансированности кислотной и металлической активности катализатора методом математического моделирования / А.Г. Кокшаров, Э.Д. Иванчина, А.И. Федюшкин, С.А. Фалеев // *Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 5-й Международной научно-технической конференции, Омск, 25-30 Апреля 2015.* – Омск: ИНТЕХ, 2015. – С.20-21.
79. Coke formation reduction in the catalytic reforming reactors by optimal water and chlorine feed in the reaction zone / A.G. Koksharov, E.S. Chernyakova, E.D. Ivanchina, I.V. Yakupova, S.A. Faleev // *XXII International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-22): Abstracts, London, September 19-23, 2016.* – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2016. – P.181-182.
80. Modeling, Simulation and Optimization of a Whole Industrial Catalytic Naphtha Reforming Process on Aspen Plus Platform / H. Weifeng, S. Hongye, H. Yongyou, Chu Jian // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2006. – Vol.14. – P.584-591.
81. Lumped kinetics model and its online application to commercial catalytic naphtha reforming process / H. Weifeng, S. Hongye, H. Yongyou, Chu Jian // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2006. – Vol.57. – P.1605-1611.
82. Gao H. Catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in Pd-Cu membrane reactor / H. Gao, Y. Li, J. Lin // *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*. – 2006. – Vol.57. – P.693-699.

83. Lumping procedure for a kinetic model of catalytic naphtha reforming / H.M. Arani, M. Shirvani, K. Safdarian, E. Dorostkar // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2009. – Vol.26. – P.723-732.
84. Modeling and simulation of commercial catalytic naphtha reformers / G.P. Vathi, K.K. Chaughuri // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 1997. – Vol.75. – P.930-937.
85. Simulation and optimization package for semi-regenerative catalytic reformer / A.K. Saxena, G. Das, H.B. Goyal, V.K. Kapoor // Hydrocarbon Technology. – 1994. – P.71-83.
86. Modeling and simulation of moving bed reactor for catalytic naphtha reforming / Z. Hongjun, S. Mingliang, W. Huixin, L. Zeji, J. Hongbo // Petroleum Science and Technology. – 2010. – Vol.28. – P.667-676.
87. Rahimpour M.R. Kinetic and deactivation model for industrial catalytic naphtha reforming / M.R. Rahimpour, S. Esmaili, S.A. Bagheri // Iranian Journal of Science and Technology Transaction B - Engineering. – 2003. – Vol.27. – №B2. – P.279-290.
88. Padmavathi G. Modeling and simulation of commercial catalytic naphtha reformers / G. Padmavathi, K.K. Chaudhuri // Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1997. – Vol.75. – No.5. – P.930-937.
89. Reactions in catalytic reforming of naphthas / H. Krane, A. Groh, B. Schulman, J. Sinfelt // Proceedings of the Fifth World Petroleum Congress, Inc., New York, N.Y. – 1959. – Section III. – P.39-51.
90. Henningsen J. Catalytic reforming / J. Henningsen, M. Bundgaard-Nielson // British chemical engineering. – 1970. – Vol.15. – P.1433–1436.
91. Kmak W.S. A kinetic simulation model of the power forming process / W.S. Kmak // In: AIChE National Meeting, Houston, TX. – 1972.
92. Kmak W.S. Power forming process studies with a kinetic simulation model / W.S. Kmak, A.N. Stuckey // In: AIChE National Meeting, New Orleans. – Paper №56a. – 1973.

93. Mathematical model of platforming under stationary conditions with allowance for isomerization reactions (translation) / Y.M. Zhorov, Y.N. Kartashev, G.M. Panchenkov, G.M. Tatarintseva // *Khim Tekhnol Tophilv i Masel.* – 1980. – №7. – P.9-12.
94. Simulation of a catalytic naphtha reforming unit / G.B. Marin, G.F. Froment, J.J. Lerou, W. De Backer // *European Federation of Chemical Engineering.* – 1983. – Vol.11. – No.27. – P.117-120.
95. Kinetic Model of the Catalytic Reforming of Gasolines in Moving-Bed Reactors / M.S. Gyngazova, E.D. Ivanchina, A.V. Kravtsov, M.V. Korolenko, D.D. Uvarkina // *Catalysis in Industry.* – 2010. – Vol.2. – №4. – P.374-380.
96. Monitoring of the Commercial Operation of Reforming Catalysts Using a Computer Simulation System / E.D. Ivanchina, E.S. Sharova, D.S. Poluboyartsev, N.V. Chekantsev, A.V. Kravtsov // *Catalysis in Industry.* – 2009. – Vol.1. – №2. – P.128-133.
97. Chen Z. Catalyst deactivation and engineering control for steam reforming of higher hydrocarbons in a novel membrane reformer / Z. Chen, Y. Yan, S. Elnashaie // *Chemical Engineering Science.* – 2004. – №59. – P.1965-1978.
98. Bartholomew C.H. Mechanisms of catalyst deactivation / C.H. Bartholomew // *Applied Catalysis A: General.* – 2001. – №212. – P.17-60.
99. Deactivation and regeneration of a naphtha reforming catalyst / X.H. Ren, M. Bertmer, S. Stapf, D.E. Demco, B. Blumich, C. Kern // *Applied Catalysis A: General.* – 2002. – №228. – P.39-52.
100. Selective poisoning by coke formation on Pt/Al₂O₃ / J. Barbier, P. Marecot, N. Martin, L. Ellassal, R. Maurel // *Studies in Surface Science and Catalysis.* – 1980. – Vol.6. – P.53-62.
101. Coke formation on platinum–alumina catalyst of wide varying dispersion / J. Barbier, G. Corro1, Y. Zhang, J.P. Bournonville, J.P. Franck // *Applied Catalysis. A: General.* – 1985. – Vol.13. – P.245-255.

102. Garcia-Dopico M. Modelling coke formation and deactivation in a FCCU / M. Garcia-Dopico, A. Garcia, A.S. Garcia // *Applied Catalysis. A: General.* – 2006. – Vol.303. – P.245-250.
103. Influence of Total Pressure and Hydrogen: Hydrocarbon Ratio on Coke Formation over Naphtha-Reforming Catalyst / N.S. Figoli, J.N. Beltramini, A.F. Barra, E.E. Martinelli, M.R. Sad, J.M. Parera // *American Chemical Society.* – 1983. – chapter 12. – P.239-252.
104. Delmon B. Studies in surface science and catalysis / B. Delmon, G.F. Froment // *Catalyst Deactivation*, 1987. – Vol.34. – 660 P.
105. Bishara A. Effect of feed composition and operating conditions on catalyst deactivation and on product yield and quality during naphtha catalytic reforming / A. Bishara, A. Stanislaus, S.S. Hussain // *Applied Catalysis. A: General.* – 1984 – Vol.13. – P.113-125.
106. Reactor modeling and simulation of moving-bed catalytic reforming process / M.S. Gyngazova, A.V. Kravtsov, E.D. Ivanchina, M.V. Korolenko, N.V. Chekantsev // *Chemical Engineering Journal.* – 2011. – P.134-143.
107. Современные представления о состоянии платины в нанесенных катализаторах для производства моторных топлив / А.С. Белый, М.Д. Смоликов, Д.И. Кирьянов, И.Е. Удрас // *Российский химический журнал.* – 2007. – №4. – С.38-47.
108. Прогностическое моделирование явлений тепломассопереноса в циклических процессах химического превращения углеводородов на зерне катализатора и выжига кокса / Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, Г.Ю. Назарова, В.А. Чузлов, А.Г. Кокшаров, Н.Р. Иванчин // *Нефтепереработка и нефтехимия.* – 2021. – №.10. – в печати.
109. Интенсификация процесса регенерации катализаторов риформинга в реакторах со стационарным и движущимся слоем / А.Г. Кокшаров, С.А. Фалеев, Э.Д. Иванчина, Е.С. Чернякова (Шарова), В.А. Чузлов, И.В. Пчелинцева (Якупова) // *Нефтепереработка и нефтехимия.* – 2018. – №.5. – С.6-10.

110. Кокшаров А.Г. Мониторинг и прогнозирование установки каталитического риформинга ЛЧ-35/11-1000 / А.Г. Кокшаров, К.В. Молотов // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина, Томск, 3-7 Апреля 2017. – Томск: ТПУ, 2017 – Т.2. – С.321-322.

111. Optimization of multistage gasoline production in hydrocracking, catalytic cracking, reforming and compounding processes / E.D. Ivanchina, E.N. Ivashkina (Mikhaylova), V.A. Chuzlov, G.Y. Nazarova (Silko), E.K. Vymyatnin, A.G. Koksharov // XXIV International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-24): Abstracts, Milano, September 12-17, 2021. – Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2021 – P.338-339.

Приложение А

Таблица А1 – Данные хроматограмм при анализе состава сырья

Группа	Компонент	% мас	% об	% мол
Парафиновые углеводороды				
Изо-С4	изобутан	0.036	0.047	0.067
п-С4	бутан	0.096	0.124	0.181
Изо-С5	изопентан	0.094	0.114	0.144
п-С5	пентан	0.185	0.219	0.281
Изо-С6	2,2-диметилбутан	0.014	0.016	0.018
Изо-С6	2,3-диметилбутан	0,112	0.126	0.144
Изо-С6	2-метилпентан	0.954	1.086	1.214
Изо-С6	3-метилпентан	0.747	0.825	0.947
п-С6	гексан	2.899	3.269	3.688
Изо-С7	2,2-диметилпентан	0.055	0.061	0.06
Изо-С7	2,3-диметилпентан	0.652	0.698	0.714
Изо-С7	2,4-диметилпентан	0.209	0.241	0.228
Изо-С7	3,3-диметилпентан	0.04	0.044	0.044
Изо-С7	2-метилгексан	1.685	1.847	1.844
Изо-С7	3-метилгексан	2.141	2.406	2.442
Изо-С7	3-этилпентан	0.207	0.22	0.226
п-С7	гептан	5.926	6.446	6.484
Изо-С8	2,2-диметилгексан	0.484	0.517	0.464
Изо-С8	2,3-диметилгексан	0.465	0.485	0.446
Изо-С8	2,4-диметилгексан	0.387	0.410	0.371
Изо-С8	2,5-диметилгексан	0.311	0.344	0.298
Изо-С8	3,3-диметилгексан	0.067	0.069	0.064
Изо-С8	2,3,3-триметилпентан	0.025	0.025	0.024
Изо-С8	2-метил-3-этилпентан	0.174	0.181	0.166
Изо-С8	3-метил-3-этилпентан	0.124	0.129	0.118
Изо-С8	2-метилгептан	2.561	2.728	2.457
Изо-С8	3-метилгептан	1.492	1.571	1.441
Изо-С8	4-метилгептан	0.804	0.848	0.771
п-С8	октан	6.367	6.74	6.111
Изо-С9	2,3,4-триметилгексан	0.092	0.092	0.078
Изо-С9	2,3,5-триметилгексан	0.442	0.444	0.369
Изо-С9	2,2,3-триметилгексан	1.048	1.088	0.896
Изо-С9	2,2-диметилгептан	0.087	0.090	0.075
Изо-С9	2,4-диметилгептан	0.081	0.082	0.069
Изо-С9	2,5-диметилгептан	0.499	0.516	0.426
Изо-С9	2,6-диметилгептан	0.304	0.317	0.260

Группа	Компонент	% мас	% об	% мол
Парафиновые углеводороды				
Изо-С9	3,3-диметилпентан	0.248	0.244	0.204
Изо-С9	3,4-диметилпентан	0.464	0.471	0.397
Изо-С9	4,4-диметилпентан	0.964	1.000	0.824
Изо-С9	2-метилоктан	1.097	1.142	0.948
Изо-С9	3-этилгептан	0.244	0.248	0.208
Изо-С9	4-метилоктан	0.829	0.855	0.709
Изо-С9	3,3-диэтилпентан	1.312	1.287	1.121
п-С9	нонан	5.208	5.397	4.452
Изо-С10	2,2-диметилоктан	0.324	0.341	0.249
Изо-С10	2,4-диметилоктан	0.291	0.296	0.224
Изо-С10	2,5-диметилоктан	0.346	0.341	0.259
Изо-С10	2,6-диметилоктан	1.010	1.041	0.778
Изо-С10	3,3-диметилоктан	1.016	1.024	0.782
Изо-С10	3-метил-5-этилгептан	0.550	0.562	0.424
Изо-С10	2-метилнонан	0.646	0.660	0.498
Изо-С10	3-метилнонан	0.492	0.499	0.379
Изо-С10	4-метилнонан	0.574	0.576	0.441
Изо-С10	5-метилнонан	0.300	0.304	0.241
Изо-С10	3-этилоктан	0.259	0.260	0.199
п-С10	декан	1.669	1.7	1.286
п-С11	ундекан	0.185	0.185	0.14
п-С12	додекан	0.018	0.018	0.012
Нафтеновые углеводороды				
н-С5	циклопентан	0.109	0.109	0.17
н-С6	метилциклопентан	2.448	2.442	3.189
н-С6	Циклогексан	2.766	2.642	3.604
н-С7	1,1-диметилциклопентан	0.295	0.291	0.34
н-С7	1,2-диметилциклопентан	3.507	3.417	3.706
н-С7	1,3-диметилциклопентан	1.991	1.982	2.224
н-С7	метилциклогексан	8.492	8.208	9.482
н-С7	этилциклопентан	1.019	0.989	1.148
н-С8	1,2,3-триметилциклопентан	3.694	3.567	3.598
н-С8	1,2,4-триметилциклопентан	0.880	0.856	0.854
н-С8	1,1-диметилциклогексан	0.290	0.276	0.284
н-С8	1,4-диметилциклогексан	0.928	0.904	0.906
н-С8	2-этилметилциклопентан	1.197	1.157	1.170
н-С8	3-этилметилциклопентан	0.874	0.846	0.854
н-С8	1,1-метилэтилциклопентан	0.107	0.101	0.104
н-С8	изо-пропилциклопентан	0.195	0.187	0.191
н-С8	пропилциклопентан	0.159	0.152	0.155

Группа	Компонент	% мас	% об	% мол
Нафтеновые углеводороды				
н-С9	1,1,2-триметилциклогексан	0.640	0.606	0.556
н-С9	1,1,3-триметилциклогексан	0.660	0.627	0.574
н-С9	1,1,4-триметилциклогексан	3.122	3.001	2.711
н-С9	изо-бутилциклопентан	0.672	0.640	0.584
н-С9	изо -пропилциклогексан	0.805	0.758	0.699
н-С9	бутилциклопентан	0.846	0.795	0.726
н-С10	изо-бутилциклогексан	0.594	0.551	0.466
ароматика				
Ар-С6	Бензол	0.169	0.144	0.247
Ар-С7	Толуол	1.612	1.382	1.918
Ар-С8	этилбензол	1.142	0.971	1.169
Ар-С8	1,2-диметилбензол	0.871	0.746	0.899
Ар-С8	1,3-диметилбензол	1.57	1.351	1.621
Ар-С8	1,4-диметилбензол	0.457	0.395	0.472
Ар-С9	изо-пропилбензол	0.817	0.708	0.762
Ар-С9	пропилбензол	0.599	0.520	0.564
Ар-С9	1,2-метилэтилбензол	0.464	0.398	0.449
Ар-С9	1,3-метилэтилбензол	0.741	0.641	0.692
Ар-С9	1,4-метилэтилбензол	0.389	0.349	0.371
Ар-С9	1,3,5-триметилбензол	0.648	0.552	0.598
Ар-С9	1,2,4-триметилбензол	0.755	0.647	0.705
Ар-С9	1,2,3-триметилбензол	0.341	0.292	0.328
Ар-С10	изо-бутилбензол	0.150	0.144	0.124
Ар-С10	бутилбензол	0.141	0.116	0.107
Ар-С10	1,2-метил- изо -пропилбензол	0.322	0.278	0.264
Ар-С10	1,3-метил- изо -пропилбензол	0.152	0.144	0.125
Ар-С10	1,4-метил- изо-пропилбензол	0.145	0.129	0.120
Ар-С10	1,2-метил-пропилбензол	0.140	0.115	0.107
Ар-С10	1,3-метил-пропилбензол	0.189	0.166	0.155
Ар-С10	1,2-диэтилбензол	0.075	0.068	0.062
Ар-С10	1,3-диэтилбензол	0.109	0.098	0.090
Ар-С10	1,2-диметил-3-этилбензол	0.086	0.076	0.071
Ар-С10	1,3-диметил-5-этилбензол	0.107	0.095	0.088
Ар-С10	1,3-диметил-4-этилбензол	0.092	0.084	0.076
Ар-С10	1,4,диметил-2-этилбензол	0.082	0.074	0.068
Ар-С10	1,2,4,5-тетраметилбензол	0.066	0.060	0.055
Ар-С10	1,2,3,5-тетраметилбензол	0.072	0.065	0.060
Ар-С11	1,4-метил-т-бутилбензол	0.152	0.147	0.118
Ар-С11	1,2-этил-п-пропилбензол	0.151	0.145	0.117

Таблица А2 – Данные хроматограмм при анализе состава катализата

Группа	Компонент	% мас	% об	% мол
Парафиновые углеводороды				
Изо-С4	изо-бутан	0.664	0.968	1.147
п-С4	бутан	1.58	2.218	2.707
Изо-С5	изо-пентан	2.185	2.865	3.015
п-С5	пентан	1.342	1.728	1.848
Изо-С6	2,2-диметилбутан	0.526	0.659	0.608
Изо-С6	2,3-диметилбутан	0.442	0.544	0.511
Изо-С6	2-метилпентан	2.129	2.648	2.46
Изо-С6	3-метилпентан	1.624	1.987	1.877
п-С6	гексан	1.94	2.378	2.23
Изо-С7	2,2-диметилпентан	0.273	0.329	0.271
Изо-С7	2,3-диметилпентан	0.62	0.725	0.616
Изо-С7	2,4-диметилпентан	0.295	0.356	0.293
Изо-С7	3,3-диметилпентан	0.244	0.286	0.242
Изо-С7	2-метилгексан	1.615	1.933	1.605
Изо-С7	3-метилгексан	1.995	2.359	1.982
Изо-С7	3-этилпентан	0.207	0.241	0.206
п-С7	гептан	1.402	1.666	1.393
Изо-С8	2,2,4-триметилпентан	0.011	0.013	0.009
Изо-С8	2,2-диметилгексан	0.081	0.095	0.071
Изо-С8	2,3-диметилгексан	0.121	0.139	0.106
Изо-С8	2,4-диметилгексан	0.157	0.183	0.137
Изо-С8	2,5-диметилгексан	0.094	0.111	0.082
Изо-С8	3,3-диметилгексан	0.067	0.076	0.058
Изо-С8	2-метил-3-этилпентан	0.012	0.013	0.01
Изо-С8	2-метилгептан	0.334	0.389	0.291
Изо-С8	3-метилгептан	0.419	0.482	0.365
Изо-С8	4-метилгептан	0.14	0.162	0.122
п-С8	октан	0.339	0.392	0.295
Изо-С9	2,5-диметилпентан	0.011	0.013	0.009
Изо-С9	2-метилоктан	0.04	0.045	0.031
Изо-С9	3-этилгептан	0.01	0.011	0.008
Изо-С9	3-метилоктан	0.059	0.066	0.046
Изо-С9	4-метилоктан	0.036	0.041	0.028
п-С9	нонан	0.048	0.055	0.037
п-С12	додекан	0.043	0.047	0.025
Нафтеновые углеводороды				
н-С5	циклопентан	0.144	0.157	0.205

Группа	Компонент	% мас	% об	% мол
Нафтеновые углеводороды				
н-С6	метилциклопентан	0.185	0.201	0.219
н-С6	циклогексан	0.023	0.024	0.027
н-С7	1,1-диметилциклопентан	0.014	0.015	0.014
н-С7	1,2-диметилциклопентан	0.037	0.04	0.038
н-С7	1,3-диметилциклопентан	0.051	0.055	0.051
н-С7	метилциклогексан	0.017	0.017	0.017
н-С7	этилциклопентан	0.012	0.013	0.012
н-С8	1,2,3-триметилциклопентан	0.128	0.134	0.113
н-С8	1,2,4-триметилциклопентан	0.013	0.013	0.011
н-С8	1,2-диметилциклогексан	0.013	0.014	0.011
н-С8	пропилциклопентан	0.026	0.027	0.022
ароматика				
Ар-С6	Бензол	5.895	5.449	7.514
Ар-С7	Толуол	19.85	18.602	21.45
Ар-С8	этилбензол	4.55	4.264	4.268
Ар-С8	1,2-диметилбензол	6.264	5.782	5.875
Ар-С8	1,3-диметилбензол	10.322	9.705	9.681
Ар-С8	1,4-диметилбензол	3.555	3.355	3.334
Ар-С9	изо-пропилбензол	0.539	0.508	0.446
Ар-С9	пропилбензол	1.779	1.677	1.474
Ар-С9	1,2-метилэтилбензол	1.699	1.568	1.408
Ар-С9	1,3-метилэтилбензол	3.9	3.666	3.231
Ар-С9	1,4-метилэтилбензол	1.714	1.617	1.42
Ар-С9	1,2,3-триметилбензол	1.443	1.311	1.196
Ар-С9	1,2,4-триметилбензол	6.23	5.779	5.161
Ар-С9	1,3,5-триметилбензол	1.563	1.468	1.295
Ар-С10	изо -бутилбензол	0.237	0.224	0.175
Ар-С10	бутилбензол	0.178	0.168	0.132
Ар-С10	1,2-метил- изо -пропилбензол	0.046	0.043	0.034
Ар-С10	1,3-метил- изо -пропилбензол	0.181	0.171	0.134
Ар-С10	1,4-метил- изо -пропилбензол	0.046	0.043	0.034
Ар-С10	1,2-метил-п-пропилбензол	0.289	0.269	0.214
Ар-С10	1,3-метил-п-пропилбензол	0.707	0.667	0.524
Ар-С10	1,4-метил-п-пропилбензол	0.377	0.357	0.28
Ар-С10	1,2-диэтилбензол	0.037	0.034	0.027
Ар-С10	1,3-диэтилбензол	0.217	0.204	0.161
Ар-С10	1,2-диметил-4-этилбензол	0.759	0.705	0.563
Ар-С10	1,3-диметил-2-этилбензол	0.044	0.04	0.032
Ар-С10	1,3-диметил-4-этилбензол	0.387	0.366	0.287
Ар-С10	1,3-диметил-5-этилбензол	0.603	0.556	0.447

Группа	Компонент	% мас	% об	% мол
ароматика				
Ар-С10	1,4,диметил-2-этилбензол	0.425	0.393	0.315
Ар-С10	1,2,4,5-тетраметилбензол	0.482	0.442	0.358
Ар-С10	1,2,3,5-тетраметилбензол	0.675	0.616	0.5
Ар-С11	1,4-метил- <i>t</i> -бутилбензол	0.182	0.175	0.122
Ар-С11	1,2-этил- <i>n</i> -пропилбензол	0.069	0.064	0.046
Ар-С11	<i>s</i> -пентилбензол	0.029	0.028	0.019
Ар-С11	1,2,3,4,5-пентаметилбензол	0.065	0.055	0.043
Ар-С12	1,2-ди- <i>i</i> -пропилбензол	0.051	0.047	0.031
Ар-С12	1,3-ди- <i>i</i> -пропилбензол	0.224	0.204	0.137
Ар-С12	1,4-ди- <i>i</i> -пропилбензол	0.047	0.042	0.028
Ар-С12	1,3-ди- <i>n</i> -пропилбензол	0.087	0.079	0.053
Ар-С12	1,4-метил- <i>n</i> -pentylбензол	0.041	0.037	0.025

Приложение Б1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

RU

2016615765

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(12) ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства):

2016615765

Дата регистрации: 30.05.2016

Номер и дата поступления заявки:

2015662686 22.12.2015

Дата публикации: **20.06.2016**

Контактные реквизиты:

644040, г. Омск, пр. Губкина, д. 1,
АО «Газпромнефть - Омский
НПЗ», Технологический отдел
управления главного технолога,
справочно-информационная
группа, эл. почта:
sinelnikova.er@omsk.gazprom-
neft.ru, тел.: +7 (3812) 690-131

Авторы:

Иванчина Эмилия Дмитриевна (RU),
Кокшаров Антон Георгиевич (RU),
Долганов Игорь Михайлович (RU)

Правообладатель:

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОМСКИЙ НПЗ" (RU)

Название программы для ЭВМ:

Компьютерный тренажер для обучения персонала установки риформинга с
периодической регенерацией катализатора

Реферат:

Программа предназначена для обучения эффективной эксплуатации промышленной
установки риформинга с периодической регенерацией катализатора и может применяться на
нефтеперерабатывающих заводах и в высших образовательных учреждениях.
Функциональные возможности программы: расчёт составов материальных потоков
установки; расчёт материального баланса; мониторинг промышленной установки
риформинга с периодической регенерацией катализатора.

Тип реализующей ЭВМ: IBM PC-совмест. ПК

Язык программирования: Object Pascal, Delphi

Вид и версия операционной системы: Windows XP/Vista/7/8/8.1

Приложение Б2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ		RU	<u>2016615769</u>
			
ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ (12) ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ			
Номер регистрации (свидетельства): <u>2016615769</u>	Авторы: Иванчина Эмилия Дмитриевна (RU), Кокшаров Антон Георгиевич (RU), Долганов Игорь Михайлович (RU)		
Дата регистрации: 30.05.2016			
Номер и дата поступления заявки: 2015662685 22.12.2015	Правообладатель: АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОМСКИЙ НПЗ" (RU)		
Дата публикации: <u>20.06.2016</u>			
Контактные реквизиты: 644040, г. Омск, пр. Губкина, д. 1, АО «Газпромнефть - Омский НПЗ», Технологический отдел управления главного технолога, справочно-информационная группа, эл. почта sinelnikova.er@omsk.gazprom- neft.ru, тел.: +7 (3812) 690-131			
Название программы для ЭВМ: Компьютерный тренажер для обучения персонала установки риформинга с непрерывной регенерацией катализатора			
Реферат: Программа предназначена для обучения эффективной эксплуатации промышленной установки непрерывного риформинга и может применяться на нефтеперерабатывающих заводах и в высших образовательных учреждениях. Функциональные возможности программы: расчёт составов материальных потоков установки; расчёт материального баланса; мониторинг установки непрерывного риформинга; оценка эффективности применения катализаторов различного типа в процессе непрерывного риформинга.			
Тип реализующей ЭВМ: IBM PC-совмест. ПК			
Язык программирования: Object Pascal, Delphi			
Вид и версия операционной системы: Windows XP/Vista/7/8/8.1			

Приложение В



Акт о внедрении

комплекса научно-технических решений по повышению ресурсоэффективности процесса каталитического риформинга

Мы, нижеподписавшиеся представители ООО «КИНЕФ» и Национального исследовательского Томского политехнического университета 20 февраля 2023 года составили настоящий Акт о внедрении **комплекса научно-технических решений по повышению ресурсоэффективности процесса каталитического риформинга** на установках риформинга со стационарным слоем катализатора в научно-производственных целях. Комплекс научно-технических решений базируется на результатах расчета оптимальных технологических параметров процесса каталитического риформинга, выполненных с помощью математической модели, и включает в себя:

- результаты прогнозных расчетов концентрации кокса на катализаторе риформинга с учетом состава перерабатываемого сырья и технологических условий;
- рекомендации по оптимальному расходу воды в реакционную зону реактора риформинга, обеспечивающего поддержание условий равновесия реакции окисления аморфного кокса;
- рекомендации по оптимальному расходу хлорорганических соединений для поддержания оптимального мольного соотношения вода/хлор с учетом реакции окисления аморфного кокса водой;
- оптимальные режимы регенерации катализатора риформинга, в том числе оптимальный расход газов на сжигание кокса, в зависимости от его концентрации и состава перерабатываемого сырья.

Комплекс научно-технических решений дает возможность повысить ресурсоэффективность технологии производства риформата на основе оптимальных режимов эксплуатации оборудования с учетом специфики перерабатываемого сырья и технологической схемы процесса каталитического риформинга бензинов. Математическая модель используется в качестве тренажера, позволяющего сотрудникам сформировать представления о физико-химических закономерностях каталитического процесса и

тенденциях изменения технологических параметров при изменении основных управляющих параметрах.

От ООО «КИНЕФ»

Заместитель начальника цеха №4

Фалеев С.А.



От ТПУ

Кокшаров А.

Ивашкина Е.Н.

