

На правах рукописи



Полубоярцев Дмитрий Сергеевич

**ВЫБОР И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА
РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ
СИСТЕМЫ**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск- 2007

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Томский политехнический университет» на кафедре химической технологии топлива.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ
Кравцов Анатолий Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Курина Лариса Николаевна

кандидат технических наук
Сгибнев Александр Владимирович

Ведущая организация: Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН

Защита диссертации состоится « 13 » декабря 2007 г. в 14³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 при Институте химии нефти СО РАН по адресу 634021, г. Томск, проспект Академический, 3,

e-mail: dissovet@ipc.tsc.ru,

fax: (3822) 49-14-57

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии нефти СО РАН.

Автореферат разослан « 9 » ноября 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Сагаченко Т.А.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Каталитический риформинг является одним из базовых процессов нефтепереработки. Уровень технологии процесса, его техническая и экономическая эффективность во многом определяют эффективность производства товарных бензинов в целом. При этом определяющим фактором эффективности процесса риформинга является активность и стабильность работы Pt-катализаторов. По этой причине понятно то внимание, которое уделяется в экономически развитых странах совершенствованию технологий риформинга и разработке более эффективных катализаторов. Внедрение полиметаллических катализаторов третьего поколения обеспечило возможность производства высокооктановых бензинов и позволило более чем в два раза продлить межрегенерационный цикл. Однако до настоящего времени сопоставимая оценка активности, селективности и стабильности Pt-контактов осуществляется с применением лабораторных кинетических методов с последующим их тестированием на опытно-промышленных и даже промышленных установках.

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

Таким образом, стало возможным решение актуальной проблемы обоснованного выбора и сравнительной оценки эффективности Pt-катализаторов на основе разработанной нестационарной кинетической модели процесса риформинга, учитывающей физико-химические закономерности превращения углеводородов на поверхности контакта и технологические

особенности промышленной установки, а также внутризаводской базы данных по этому процессу.

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

Цель работы заключается в разработке способа тестирования Pt-катализаторов с использованием математической модели процесса риформинга, с последующей количественной оценкой их эффективности и учетом углеводородного состава перерабатываемого сырья и условий их эксплуатации. Для достижения этой цели были поставлены и реализованы следующие основные задачи:

- разработать способ количественной оценки кинетических закономерностей превращения углеводородов на поверхности Pt-катализаторов с учетом энергетической и структурной составляющей;
- выполнить расчет и провести сравнительную оценку кинетических показателей Pt-контактов;
- построить базу данных кинетических параметров современных платиносодержащих катализаторов;
- выполнить сравнительную оценку показателей каталитического действия Pt-контактов при постоянстве технологических условий процесса;
- осуществить прогнозные расчеты по оценке эффективности платиносодержащих катализаторов в процессе риформинга с учетом влияния технологических особенностей ведения процесса – изменения состава сырья и конструктивных особенностей реакторного блока.

Научная новизна

Разработан способ количественной оценки кинетических закономерностей превращения углеводородов в условиях многокомпонентного процесса риформинга на платиносодержащем катализаторе с предварительной формализацией и упрощением механизма путем агрегирования компонентов с близкой реакционной способностью.

Впервые выполнена оценка энергетической и структурной составляющих кинетических показателей модели, что позволило повысить достоверность прогноза эффективности эксплуатации исследуемых Pt-катализаторов.

Решение этих принципиальных физико-химических вопросов катализа в процессе риформинга позволило создать технологический способ оценки эффективности эксплуатации различных типов Pt-катализаторов с учетом влияния не только кинетических параметров, но и условий ведения промышленного процесса, состава сырья и конструкции реакторного блока.

Практическая ценность

На основе научно-прикладных разработок выполнена количественная оценка кинетических параметров реакций превращения углеводородов бензинов на поверхности Pt- катализаторов.

Произведены исследования по выбору оптимального каталитического контакта с учетом специфических технологических особенностей производств и состава перерабатываемого сырья.

Разработана (свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2006611574 «Программа расчета кинетических параметров процесса риформинга бензинов на Pt-катализаторах») компьютерная моделирующая система, позволяющая выполнять прогноз и тестирование промышленных катализаторов риформинга бензинов.

Разработанный способ расчета кинетических закономерностей превращения углеводородов на поверхности контактов и программа для выбора и оценки эффективности применения платиносодержащих катализаторов предназначена для использования на нефтеперерабатывающих

заводах с целью оптимизации режимов эксплуатации промышленных установок риформинга. Имеется 2 акта о внедрении программ.

На защиту выносятся:

- Способ количественной оценки кинетических закономерностей превращения углеводородов на платиносодержащих катализаторах с применением математической модели промышленного процесса риформинга бензинов.
- Структура компьютерной моделирующей системы для тестирования и прогноза эксплуатационных характеристик промышленных катализаторов риформинга.
- Кинетические закономерности превращения углеводородов широкой бензиновой фракции на поверхности Pt-катализаторов для оценки эффективности контакта.
- Результаты практической применимости разработанного способа расчета кинетических закономерностей превращения углеводородов для выбора эффективных катализаторов для промышленных установок риформинга.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на V Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2003 г.), Российской конференции с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов» (Омск, 2004, 2005 гг.), Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов» (Москва, 2005, 2006 гг.), Международном форуме «Топливо-энергетический комплекс России: Региональные аспекты» (Санкт-Петербург, 2005 г.), Всероссийской студенческой научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке (Томск, 2002-2006 гг.).

Публикации. По теме работы опубликовано 26 работ, в том числе 6 в журналах из списка ВАК, получено 1 свидетельство о регистрации программы.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, приложения и списка использованной

литературы из 109 наименований. Работа изложена на 149 страницах машинописного текста, содержит 19 рисунков, 31 таблицу.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследования кинетических закономерностей превращения углеводородов на поверхности катализаторов риформинга, а также выбора, оценки и повышения эффективности Pt-контакта для процесса каталитического риформинга бензинов, путем объединения внутризаводской базы данных и нестационарной кинетической модели.

В первой главе содержится анализ публикаций, касающихся вопросов современного состояния нефтеперерабатывающей промышленности. Рассмотрены этапы совершенствования каталитических процессов. Описаны основные способы производства промышленных катализаторов риформинга. Определены цели и задачи работы, обоснованы теоретическая и практическая значимость работы. Показано, что не существует достоверных методик по тестированию и исследованию кинетических закономерностей превращения углеводородов на поверхности катализатора. Продемонстрировано, что не разработаны критерии для сравнения и оценки эффективности платиносодержащих катализаторов.

На основе анализа литературных источников сформулированы цели и задачи данной работы.

Во второй главе рассматриваются физические и кинетические методы исследования свойств каталитических контактов.

Показано, что в настоящее время все чаще применяют новые методы тестирования катализаторов, основанные на обработке результатов исследования контактов с использованием математических моделей. Причем точность тестирования и получение достоверных результатов определяется правильностью формирования формализованного механизма многокомпонентного процесса каталитического риформинга на Pt-катализаторах, заложенных в основе математических моделей.

Кинетическое описание многокомпонентных реакций является более сложной задачей. И состоит из двух этапов, которые в математической форме представляются следующим образом:

$$\vec{C} = A \cdot \vec{K}, \quad (1)$$

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

Прямая кинетическая задача (уравнение 1) сводится к нахождению концентраций веществ на основе кинетических данных и механизма протекающих реакций.

Обратная кинетическая задача (уравнение 2) – последовательное определение кинетических параметров уравнений реакций по известным концентрациям продуктов реакций и механизму.

$$\vec{K} = A^{-1} \cdot \vec{C}. \quad (2)$$

На примере реакций превращения 2-метилпентана в процессе каталитического риформинга (рис. 1) рассмотрена некорректность решения обратной кинетической задачи, обусловленная наличием обратимых стадий.

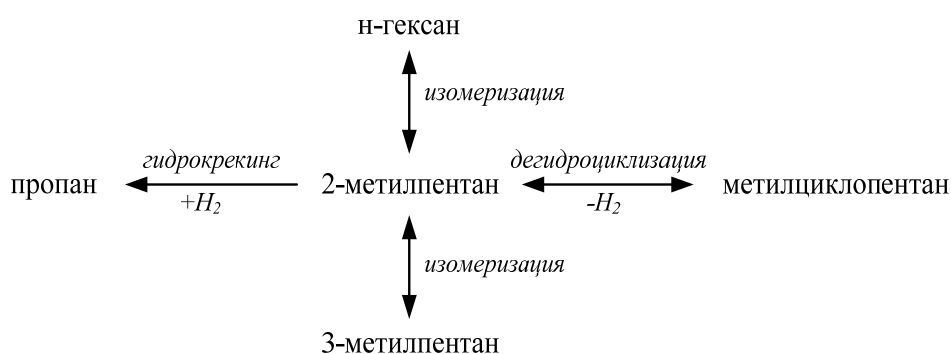


Рисунок 1 – Кинетическая схема превращения углеводородов в процессе каталитического риформинга бензинов на примере 2-метилпентана

На основе разработанного формализованного механизма превращения (например, 2-метилпентана) формируется система дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{пропан}}}{d\tau} &= 2 \cdot k_1 C_{2-мп} \cdot C_{H_2}; \\ \frac{dC_{3-мп}}{d\tau} &= k_2 C_{2-мп} - k_{-2} C_{3-мп}; \\ \frac{dC_{n-г}}{d\tau} &= k_3 C_{2-мп} - k_{-3} C_{n-г}; \\ \frac{dC_{мпн}}{d\tau} &= k_4 C_{2-мп} - k_{-4} C_{мпн} \cdot C_{H_2}; \\ \frac{dC_{2-мп}}{d\tau} &= k_{-4} C_{мпн} + k_{-3} C_{n-г} + k_2 C_{3-мп} - k_4 C_{2-мп} - k_5 C_{2-мп} - k_2 C_{2-мп} - 2k_1 C_{2-мп}, \end{aligned}$$

где мцп – метилциклопентан; 3-мп – 3-метилпентан; н-г – н-гексан; 2-мп – 2-метилпентан; k_n, k_{-n} – константа скорости прямой и обратной реакции: $n=1$ – гидрокрекинга; $n=2$ – изомеризации в 3-метилпентан; $n=3$ – изомеризации в н-гексан; $n=4$ – дегидроциклизации. (при $\tau=0$ $C_{2-мп} = Ca^0_{2-мп}$, $C_{3-мп} = Ca^0_{3-мп}$, $C_{мпн} = Ca^0_{мпн}$, $C_{n-г} = Ca^0_{n-г}$).

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

Получение единственного набора кинетических параметров для данного катализатора является необходимым условием адекватности математической модели реальному процессу. Кроме того, даже если исключить обратные стадии процесса, нельзя говорить о существовании единственного решения, так как отсутствует полная кинетическая информация, которая должна содержаться в экспериментальных данных по конечным и промежуточным продуктам реакций. В этом случае константы скоростей реакций, соответствующие выбранному механизму, определяются из имеющихся экспериментальных данных, полученных с некоторой погрешностью δ .

При этом обратный оператор A^{-1} уравнения (2), даже если он существует, не будет обладать свойством непрерывности на всей области существования \vec{C} , т.к. \vec{C} задан с погрешностью. Для регуляризации некорректно поставленной задачи используется алгоритм и функционал Тихонова, который позволяет определить единственный набор кинетических констант уравнения (1) при условии: $K_{io} \leq K_i \leq K_{ik}$. В качестве функциональных ограничений для решения обратной кинетической задачи вводится соотношение между константами скоростей реакций по следующему, предлагаемому нами алгоритму (рис.2).

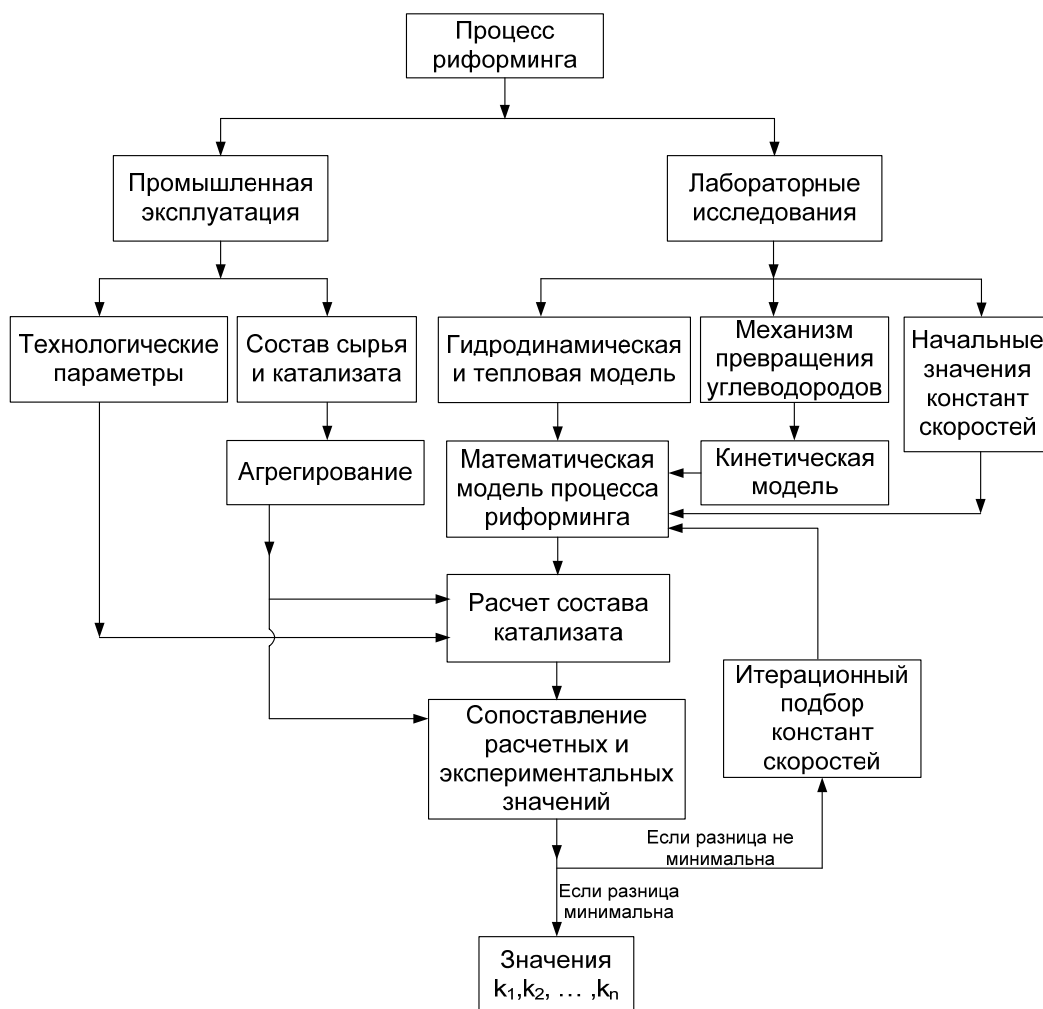


Рисунок 2 – Схема расчета констант скоростей химических реакций превращения углеводородов в процессе риформинга

При накоплении достаточной базы информации по конкретному катализатору осуществляется тестирование, либо уточнение кинетических

параметров конкретного катализатора в соответствии с разработанным способом их расчета с использованием математической модели процесса риформинга бензинов. Для этого в математическую модель загружается необходимая информация для тестирования катализатора и ориентировочные кинетические параметры катализатора. После чего осуществляется решение обратной кинетической задачи до совпадения экспериментальных значений с расчетными величинами. Таким образом, происходит уточнение кинетической информации конкретного катализатора.

Показано, что поскольку для протекания каталитической реакции необходимо наличие структурного и энергетического соответствия между строением молекул реагирующего вещества и структурой активного центра катализатора, то и константа скорости складывается из двух составляющих: энергетической и структурной, уравнение (3).

$$k = A \cdot \underbrace{e^{\frac{\Delta S}{R}}}_{\text{Энтропийная составляющая}} \cdot \underbrace{e^{-\frac{E}{RT}}}_{\text{Энтальпийная составляющая}}, \quad (3)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; ΔS – изменение энтропии в ходе реакции, Дж/ моль·К; E – энергия активации реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/моль·К.

Согласно микроскопической кинетической интерпретации уравнения Аррениуса-Вант-Гоффа, наличие множителя $A \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}}$ обусловлено равновесным Максвелл-Больцмановским распределением реагирующих частиц, а также тем, что зависимость вероятности реакции от энергии активации E этих частиц имеет пороговый характер. Последнее означает, что вероятность реакции начинает быстро возрастать, как только E достигает некоторой величины E_0 , а $A \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}}$ является функцией температуры. Следовательно, уравнение Аррениуса-Вант-Гоффа – аппроксимация температурной зависимости истинной константы скорости в ограниченном температурном интервале. Для рассматриваемого процесса изменение энергии активации ΔE реагирующих частиц, которое вызывает заметное изменение вероятности реакции,

существенно меньше средней тепловой энергии частицы $k \cdot T$, а, следовательно, множитель $A \cdot e^{-\frac{\Delta S}{R}}$ в условиях процесса риформинга ($T=460-510$ °C) является величиной постоянной, не зависящей от температуры. В этих условиях E_a является кажущейся энергией активации.

Прологарифмировав уравнение Аррениуса-Вант-Гоффа (3) и записав его для температур T_1 и T_2 , и вычитая из второго уравнения первое, получаем:

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

Тогда,

$$E = \frac{R \cdot (T_1 \cdot T_2)}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (4)$$

Таким образом, разработанный способ расчета кинетических параметров каталитических контактов, позволяет оценить не только энергетический компонент константы скорости, которым, в основном, оперируют при сравнении и тестировании катализаторов, но и оценить энтропийную составляющую, вклад которой в современных катализаторах процесса риформинга постепенно увеличивается. Поскольку энергетический и энтропийный факторы действуют, по существу, в противоположных направлениях, то именно их комплексное рассмотрение и исследование взаимовлияния позволяет оптимизировать состав и процесс приготовления с целью получения эффективного и стабильного контакта.

В ходе исследований установлено, что из двух факторов, определяющих скорость реакции, энергетическая составляющая может изменяться в более широких пределах, при этом в процессе риформинга на платиносодержащих катализаторах достигнут предел в изменении энергии активации целевых реакций и между различными марками катализаторов. Данный показатель изменяется в незначительных пределах, что полностью подтверждают выполненные исследования по разработанной методике (табл. 1, 2).

Показано, что связь между величиной энергии активации и скоростью каталитической реакции является сложной вследствие так называемого

комплексного эффекта, который наблюдается в катализе. В ряде реакций даже значительное уменьшение энергии активации в присутствии катализатора не сопровождается адекватным увеличением скорости процесса, так как одновременно происходит уменьшение ΔS , что приводит к уменьшению предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса-Вант-Гоффа и скорости реакции в целом. Таким образом, показано, что уменьшение энергии активации не всегда приводит к увеличению константы скорости и, как следствие, скорости химической реакции в целом (табл. 1, 2).

Таблица 1 – Энергия активации ($E_{акт}$, кДж/моль) относительно катализатора RG-482

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

н-П – н-парафины; и-П – изо-парафины.

Таблица 2 – Энтропийная составляющая (ΔS , кДж/моль) относительно катализатора RG-482

Реакция	Гидрокрекинг н-П	Дегидроциклизация н-П	Гидрокрекинг и-П	Дегидроциклизация и-П
RG-482	1,00	1,00	1,00	1,00
RG-482+ПП-71	1,29	1,02	1,32	1,04
RG-582	1,63	1,04	1,66	1,04
RG-682	1,64	1,06	1,67	1,06
КР-108У	1,07	1,04	0,98	1,01
ПП-71	1,28	1,06	1,29	1,08
РБ-33У+РБ-44У	1,29	1,00	1,32	0,81

Тестирование комбинированной загрузки катализаторов RG-482 и ПП-71 проводилось в условиях выработки ресурса катализатором RG-482 и рассматривалось как промежуточное состояние перед полной заменой на

ПР-71 в связи, с чем для данной системы наблюдается повышенная скорость гидрокрекинга, при сохранении скорости дегидроциклизации парафинов.

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

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

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

- изменение энергии активации химических реакции за счет применения дополнительных электронных промоторов и разработки методов приготовления и активации катализатора;

- увеличение и уменьшение энтропийной составляющей, соответственно, целевых и побочных реакций за счет повышения степени использования поверхности носителя (т.е. количества активных центров), оптимизации структуры активных центров и применения структурных промоторов.

В третьей главе рассмотрены вопросы по созданию базы данных по кинетическим закономерностям превращения углеводородов на поверхности катализаторов риформинга.

Расчет констант скоростей химических реакций осуществляется до совпадения расчетного состава катализата с экспериментальными данными (табл. 3). При этом полученные значения констант скоростей превращения углеводородов на поверхности платиносодержащего катализатора вносятся в базу данных. Таким образом, накапливается кинетическая информация для

известных марок каталитических контактов при различной температуре и условиях эксплуатации.

Таблица 3 – Сходимость рассчитанных и фактических показателей процесса риформинга при решении обратной кинетической задачи с использованием математической модели

Температура испытания, °С	480	480	490	490
	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.
Содержание аренов, %масс.	65,32	65,67	69,90	70,46
Содержание н-парафинов, %масс.	10,7	11,0	9,28	9,35
Содержание изо-парафинов, %масс.	23,22	20,55	18,99	17,78
Содержание циклопентанов, %масс.	1,67	2,12	1,03	1,99
Содержание циклогексанов, %масс.	0,66	0,66	0,50	0,41
Выход C ₅₊ , %масс.	86,3	85,9	84,4	83,75

Полученная информация на основе разработанного способа расчета после тестирования вносится в базу данных по катализаторам. Очевидно, что база данных позволяет в условиях замены каталитического контакта прогнозировать изменение текущей активности катализатора и качество получаемого целевого продукта. Кроме этого, после выбора конкретного катализатора на технологической установке, возможно осуществлять весь цикл сопровождения и контроля каталитического контакта. При этом программа является саморазвивающейся. Информация по рабочим циклам эксплуатации катализатора на установке риформинга отслеживается и анализируется с последующим уточнением его кинетических параметров. Таким образом, исследуется изменение каталитических свойств контакта от регенерации к регенерации.

Кинетические параметры катализаторов, рассчитанные по предлагаемому методу на основе информации по промышленной эксплуатации, пилотных испытаний и лабораторных исследований вносятся в базу данных (рис. 3). Для проведения модельных исследований на различных типах катализаторов достаточно выбрать технологическую установку, для которой выполняется расчет, и марку контакта из предлагаемого списка (рис. 4), а кинетические

параметры, характерные для выбранного катализатора, автоматически загружаются в математическую модель.

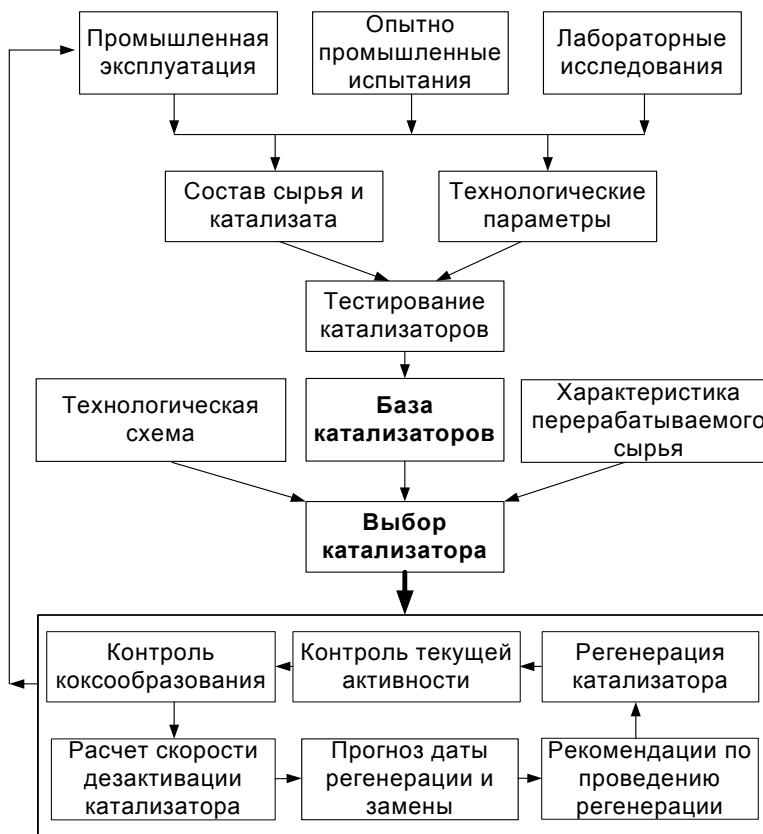


Рисунок 3 – Структурная схема построения и использования базы по катализаторам риформинга

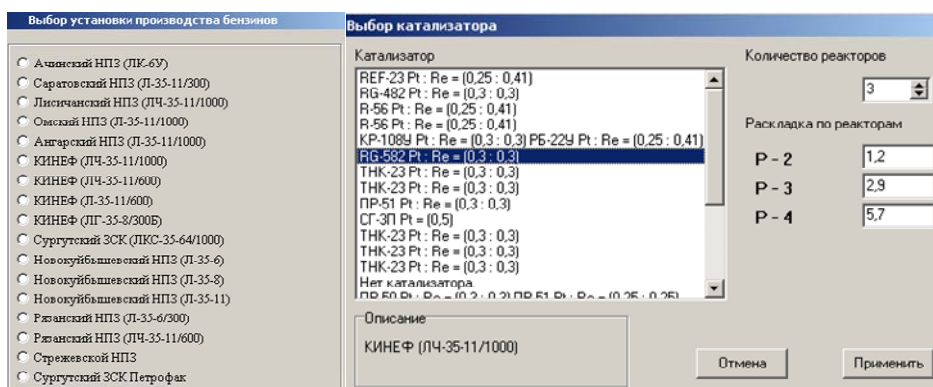


Рисунок 4 – База данных по технологическим установкам и катализаторам процесса риформинга

Разработка способа исследования катализаторов риформинга, позволяющего проводить изучение закономерностей превращения углеводородов на поверхности, особенностей их эксплуатации в различных условиях, проводится в три этапа.

1. Выделяются параметры катализатора, которые определяющим образом влияют на его работу.
2. Устанавливаются функциональные зависимости выходных параметров от входных.
3. Проводится исследование катализаторов – расчет показателей, определение свойств (особенностей), изучение эволюции (развития, изменения).

Созданная база данных по катализаторам процесса риформинга на основе разработанного способа по тестированию каталитических контактов позволяет производить сравнение технических и экономических показателей эксплуатации катализаторов при абсолютно идентичных исходных данных. Это позволяет увеличить достоверность прогноза замены катализатора и выбрать оптимальный каталитический контакт с учетом специфики состава перерабатываемого сырья и технологических особенностей проведения процесса. Таким образом, разработанный программный комплекс по тестированию контактов процесса риформинга и база данных по катализаторам, совместно с уже созданными математическими моделями по расчету текущей активности, оптимальной активности, оптимизации режимов регенерации катализаторов, позволяют отслеживать и рассчитывать эксплуатацию катализаторов на стадиях от выбора до поддержания и восстановления их активности.

В четвертой главе рассмотрено практическое применение разработанного способа тестирования и исследования каталитических контактов и созданной базы данных по кинетическим закономерностям превращения углеводородов на поверхности катализаторов риформинга. Представлены прогнозные расчеты эксплуатации того или иного катализатора на различных технологических схемах процесса риформинга и составах сырья.

Показано, что в России и за рубежом продолжается совершенствование процессов производства высокооктановых бензинов за счет производства новых марок катализаторов, как путем подбора активных металлов, так и

модификацией носителя - γ -оксида алюминия. Отличие между поколениями катализаторов в значительной степени сократилось, и в последние годы четко обозначилось снижение темпа роста их эффективности. В связи с чем, в настоящее время каждая фирма, производящая катализаторы, предлагает 2-3 вида, а иногда и более, практически однотипных катализаторов, незначительно различающихся по интегральным физико-химическим характеристикам (содержанию активных металлов, объему пор, площади поверхности и др.). В то же время, методам тестирования и системного анализа каталитических свойств Pt-контактов уделяется значительно меньше внимания. Экспериментальные методы не позволяют решить эту задачу в полном объеме, так как принципиально не могут учесть и ранжировать влияние всех факторов: состава сырья, содержания активных металлов в катализаторе, условий старения и дезактивации Pt- контактов, специфики технологической схемы и конструкции реактора. Очевидно, что дальнейшее совершенствование процессов производства бензинов будет определяться, в значительной степени, промышленным внедрением компьютерных моделирующих систем на физико-химической основе, обеспечивающих системный анализ и выбор катализатора, оптимальный режим процесса, оценку текущей и оптимальной активности Pt-контакта и прогноз длительности его межрегенерационного пробега.

С использованием полученных значений констант скоростей химических реакций и нестационарной кинетической модели рассчитаны основные показатели процесса каталитического риформинга при использовании различных Pt-контактов. Выход продукта на катализаторе RG-682 выше, чем на RG-582 и RG-482 на 1,6 и 3,7 % масс., соответственно (табл. 4). При этом катализатор ПР-71 превосходит RG-682 как по выходу, так и по октановому числу риформата как следствие более высокой селективности и пониженной скорости гидрокрекинга. Наблюдается также увеличение концентрации H_2 в водородсодержащем газе (ВСГ) и снижение концентрации кокса на катализаторе.

Таблица 4 – Основные технологические параметры эксплуатации катализаторов серий RG и ПР

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

* Критерий эффективности переработки сырья (χ) - это произведение эффективности эксплуатации контакта (октановое число по исследовательскому методу, ИМ) на его производительность (выход стабильного продукта).

Кратность циркуляции = 1200 м³/м³; н-Пар/и-Пар сырьё = 0,98; Парафины/(Нафтены+Арены) = 1,55; Объемная скорость подачи = 1,4 ч⁻¹.

Исследования показали, что катализатор ПР-71 обладает высокой активностью и селективностью. О стабильности катализатора можно судить по изменению констант скоростей целевых реакций, т.е. ароматизации и изомеризации. Степень ароматизации при 480 °С сырья на катализаторе ПР-71 выше, чем на RG-682 на 1,7 %.

Выполненные исследования сравнительной оценки эффективности эксплуатации различных марок катализаторов на установке ЛЧ-35-11/600 показали низкую эффективность использования комплексного контакта РБ-33У+РБ-44У на данной установке (табл. 5). Наибольший эффект по основным показателям, таким, как октановое число, выход водорода на сырье обеспечивают катализаторы ПР-71 и RG-682 применительно к технологическим условиям и сырью данной установки.

Использование на данной технологической установке риформинга катализатора ПР-71 по сравнению с комплексной загрузкой РБ-33У+РБ-44У

позволило бы повысить экономичность и эффективность процесса вследствие увеличения критерия эффективности процесса на 3-4 единицы. При этом применение на данной установке катализатора ПР-71 или RG-682 при равенстве прочих условий привело бы к увеличению содержания ароматических углеводородов в среднем на 1% масс., а выход целевого продукта на 2-3 % масс. за счет увеличения селективности процесса.

Таблица 5 – Оценка эффективности использования катализаторов риформинга бензинов при одинаковых технологических режимах на установке ЛЧ-35-11/600

Дата отбора	01.10.2004	18.10.2004	19.10.2004
Температура входа	494	496	499
при загрузке ПР-71			
Содержание аренов в катализате, %масс.	57,04	55,4	54,12
Октановое число (ИМ)	96,2	95,6	95,2
Выход риформата, %масс.	89,6	90,16	90,6
Критерий эффективности переработки сырья (χ)*	86,20	86,19	86,25
при загрузке RG-682			
Содержание аренов в катализате, %масс.	56,94	55,2	54,15
Октановое число (ИМ)	96,4	95,7	95,4
Выход риформата, %масс.	87,99	88,94	89,48
Критерий эффективности переработки сырья (χ)*	84,82	85,12	85,36
при загрузке RG-582			
Содержание аренов в катализате, %масс.	55,62	53,55	52,41
Октановое число (ИМ)	96,3	95,6	95,2
Выход риформата, %масс.	88,04	89,17	89,77
Критерий эффективности переработки сырья (χ)*	84,78	85,25	85,46
при загрузке РБ-33У+РБ-44У			
Содержание аренов в катализате, %масс.	55,98	54,51	53,45
Октановое число (ИМ)	95,9	95,4	95,1
Выход риформата, %масс.	86,03	86,77	87,31
Критерий эффективности переработки сырья (χ)*	82,50	82,78	83,03

Объемная скорость подачи сырья = $1,3\text{ч}^{-1}$; Кратность циркуляции = $1200\text{ м}^3/\text{м}^3$; сырье: Парафины/(Нафтен+Арены)=1,32; н-Пар/и-Пар сырьё=0,76.

В свою очередь, выполненные исследования показали, что кинетические параметры комбинированных катализаторов зависят от их распределения по реакторам. Очевидно, что для каждого варианта загрузки необходимо проводить дополнительные исследования и прогнозирование каталитических свойств (табл. 6).

Таблица 6 – Распределение катализаторов РБ-33У и РБ-44У по реакторам при комплексной загрузке

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

Установлено, что различное соотношение сбалансированного (РБ-33У) и несбалансированного (РБ-44У) катализаторов на установках Л-35-11/1000 и ЛЧ-35-11/600 приводит к тому, что кинетические параметры загрузки катализаторов значительно различаются между собой, соответственно и при эксплуатации они будут вести себя по разному (табл. 7).

Таблица 7 – Константы скорости превращения углеводородов на поверхности комплексной загрузки катализаторов РБ-33У+РБ-44У

Реакции	Л-35-11/1000	ЛЧ-35-11/600
Дегидроциклизация н-П	1,5	0,5
Дегидроциклизация и-П	2,29	0,43
Гидрокрекинг н-П	2,4	2
Изомеризация парафинов	3,3	1,9
Гидрокрекинг и-П	1,9	1,6

Как видно из таблиц 7, 8 катализаторы РБ-33У+РБ-44У, загруженные на установках ЛЧ-35-11/600 и Л-35-11/1000, вследствие разного соотношения сбалансированного и несбалансированного катализаторов имеют существенно различные значения констант скоростей в реакциях дегидроциклизации и изомеризации парафинов, что отражается на эффективности работы данных катализаторов и качестве получаемого продукта.

Полученные кинетические параметры в базе данных по платиносодержащим катализаторам совместно с математической моделью процесса риформинга позволяют выбрать катализатор с учетом состава сырья, технологических особенностей производства и требуемого качества продукта.

На протяжении одного межрегенерационного цикла состав сырья может изменяться в большом диапазоне, что необходимо учитывать при выборе

контакта. В табл. 8 представлены расчеты, показывающие влияние катализата получаемого на установке Л-35-11/1000, в зависимости от состава сырья при различных технологических параметрах ведения процесса.

Таблица 8 – Влияние состава сырья на основные характеристики работы комплексной загрузки катализаторов РБ-33У и РБ-44У на установке Л-35-11/1000 при различных технологических параметрах процесса

Тип сырья	1	2	1	2	1	2
Выход водорода, %масс.	1,65	2,08	1,89	2,36	1,85	2,31
Температура входа, °С	478	478	494	494	496	496
Расход сырья м ³ /ч	100	100	110	110	110	110
Кратность циркуляции ВСГ, м ³ /м ³	1350	1350	1218	1218	1227	1227
Степень ароматизации, %	10,2	5,1	16,7	11,9	15,3	10,7
Содержание аренов, %масс.	49,2	53,8	56,0	60,8	54,5	59,6
Октановое число (ИМ)	87,1	94,9	95,9	97,1	95,4	96,7
Выход риформата, %масс.	89,2	90,2	86,0	87,7	86,8	88,1
Критерий эффективности переработки сырья (χ)	77,7	85,6	82,5	85,1	82,8	85,2

Сырье, перерабатываемое на НПЗ: Тип 1 – Парафины/(Нафтенy+Арены)=1,32; н-Пар/и-Пар =0,76; Тип 2 – Парафины/(Нафтенy+Арены) = 0,94; н-Пар/и-Пар = 0,99.

Расчеты показали, что использование парафинистого типа сырья по сравнению с нафтеновым (отношение Парафины/(Нафтенy+Арены) = 1,3 против 0,9) приводит к снижению выхода целевого продукта и критерия эффективности переработки сырья на 1,0-1,7 % масс. и 2-6 единицы соответственно, в зависимости от технологических условий ведения процесса.

Очевидно, что качество сырья значительно влияет на результаты ведения процесса. При этом для получения стабильного катализата заданного качества на производстве вынуждены будут менять жесткость процесса, что объективно отразится на межрегенерационном пробеге применяемых катализаторов. Следовательно, для такого сырья следует применять катализаторы более активные в реакциях дегидроциклизации парафинов.

Таким образом, разработанный способ по тестированию каталитических контактов совместно с созданной базой данных по катализаторам процесса риформинга, позволяет решить для отечественных НПЗ ряд прикладных работ

по выбору оптимального катализатора для установок риформинга, обосновать реконструкцию реакторов и оптимальную раскладку катализатора по реакторам, прогнозировать длительность межрегенерационного пробега Pt-контакта и многое другое.

Выводы

1. Разработан способ расчета констант скоростей химических реакций углеводородов на поверхности Pt-катализаторов, основанный на прикладном использовании нестационарной кинетической модели, с учетом многокомпонентности сырья и многообразия реакций, протекающих на их поверхности.

2. Для математической модели процесса риформинга разработана подсистема тестирования Pt-контактов на основе агрегированной физико-химической модели процесса, позволяющая провести сравнительную оценку промышленных катализаторов по выходным технологическим показателям.

3. Впервые на основе результатов теоретических расчетов показано, что принципиальное влияние на величину константы скорости вносит соотношение энергетической (энтальпийной) и структурной (энтропийной) составляющих, величины которых зависят от состава и технологии приготовления современных марок платиносодержащих контактов. При этом показано, что максимальная величина структурной составляющей достигнута при приготовлении катализатора марки ПР-71, при относительно незначительном изменении величин энергетической составляющей для сравнительных марок платиновых контактов. Как следствие, увеличение предэкспоненциального множителя за счет структурной составляющей может достигать 1,5-1,8 раза, что приводит к увеличению константы скорости.

4. С использованием разработанного способа расчета констант скоростей превращения углеводородов выполнена оценка технологических показателей различных марок катализаторов при фиксированных условиях промышленной установки риформинга. При этом обоснована максимальная эффективность в этих условиях катализатора ПР-71.

5. Расчетами на модели процесса риформинга оценено влияние состава сырья на технологические показатели эффективности Pt-контакта. При этом установлено, что увеличение соотношения парафинов к сумме нафтеновых и ароматических углеводородов в сырье с 0,9 до 1,3 приводит к снижению критерия эффективности процесса переработки сырья на 2-6 единицы.

6. Расчетами показано, что при комбинированной загрузке сбалансированных и несбалансированных по рению катализаторов, технологические показатели процесса риформинга принципиально зависят от их соотношения и распределения по реакторам, которые рассчитываются конкретно для каждой действующей установки. Изменение кинетических закономерностей превращения углеводородов на поверхности контактов при

различном соотношении сбалансированного и несбалансированного по рению катализатора отличается 2-3 раза.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Галушин С.А., Ярмухаметов Р.Р., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С. Выбор катализатора для переработки бензиновых фракций и оценка технологических режимов эксплуатации и регенерации с применением нестационарной кинетической модели // Химия нефти и газа: Матер. V Междун. конф. – Томск: Издательство Института оптики атмосферы СО РАН, 2003. – С. 388–390.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полубоярцев Д.С. Компьютерный анализ и тестирование Pt-катализаторов риформинга применительно к условиям нефтеперерабатывающих заводов// Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т.307. – №4. – С. 104-108.
3. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полубоярцев Д.С. Системный анализ и повышение эффективности нефтеперерабатывающих производств методом математического моделирования: Учеб. пособие. – Томск: Издательство Томского политехнического университета. – 2004. – 170 с.
4. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полубоярцев Д.С. Опыт практического применения нестационарной кинетической модели для повышения эффективности и прогнозирования процесса риформинга бензинов// Нефтепереработка и нефтехимия, 2004. – №10. – С. 8-9.
5. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Аверин С.Н., Федоров А.А., Крупеня Л.В., Полубоярцев Д.С. Активность и стабильность платиновых катализаторов риформинга // Химия и технология топлив и масел. – 2004. – №3. – С. 40-42.
6. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Полубоярцев Д.С., Мельник Д.И. Прогнозирование технологических свойств Pt-катализаторов процесса риформинга с использованием интеллектуальной компьютерной системы// Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т.308. – № 3. – С. 114-118.
7. Костенко А.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С. Оценка технологических параметров Pt-катализаторов риформинга методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 12. – С. 26-31.
8. Полубоярцев Д.С., Степанян Е.В. Исследования кинетических параметров Pt-катализаторов методом математического моделирования // Ломоносов-2006 – Химия: Матер. Междунар. конф. молодых ученых по фундаментальным наукам - Москва, 2006. – Т. 1. – С. 77-79.
9. Полубоярцев Д.С., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Фалеев С.А. Выбор и оценка эффективности Pt-катализаторов процесса риформинга бензинов с применением моделирующей системы // ПОД ЗНАКОМ СИГМА: Тезисы докладов IV Всероссийской научной конф. – Омск: Издательство Института проблем переработки углеводородов СО РАН, 2007. – С. 120–121.