

каталитический процесс и позволяет значительно интенсифицировать получение высокоиндексного масла, поскольку САВ из органической части нефтенасыщенных земель подвержены окислительной конденсации в присутствии земли, что доказано размером и активностью наночастиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пател С. Канадские битуминозные пески — благоприятные возможности технологий и проблемы // Нефтегазовые технологии. — 2007. — № 6. — С. 86-87.
 2. Окуи Т., Ясумуро Н., Тамура Н. и др. Превращение битуминозных песков в дистиллятные топлива ценой малых затрат // Нефтегазовые технологии. — 2006. — № 5. — С. 75-80.

3. Самедова Ф.И. Смазочные масла из бакинских парафинистых нефтей. — Баку, 1987. — 255 с.
 4. Самедова Ф.И., Наджафова Г.Н., Алиева В.М. и др. Направления переработки органической части нефтенасыщенных песков Азербайджана // Азербайджанское нефтяное хозяйство. — 1995. — № 56. — С. 60-64.
 5. Самедова Ф.И., Гасанова Р.З., Алиева В.М., Кадымалиева Н.З., Логманова С.В. Нефтенасыщенные пески Азербайджана: Тезисы VI Межд. конф. по химии нефти. — Томск, сент. 2006. — С. 466-467.
 6. Хаджиев С.Н. Основные методы получения сверхмалых частиц. / Институт нефтехимического синтеза им. Д.В.Топчиева РАН // Тезисы межд. конф. «Обзор нанотехнологий, применяемых в современной нефтепереработке и нефтехимии». — Уфа, февр. 2006.
 7. Азаров А., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. — М., 1961. — С. 287.

Автоматизация и оборудование

ОПТИМИЗАЦИЯ ВНУТРЕННИХ УСТРОЙСТВ РЕАКТОРОВ РИФОРМИНГА И ИЗОМЕРИЗАЦИИ С РАДИАЛЬНЫМ НАПРАВЛЕНИЕМ ДВИЖЕНИЯ СЫРЬЯ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А.В. КРАВЦОВ, А.С. БЕЛЫЙ, Э.Д. ИВАНЧИНА, М.Д. СМОЛИКОВ, Д.И. КИРЬЯНОВ,
 А.В. КОСТЕНКО, Е.С. ШАРОВА, Н.В. ЧЕКАНЦЕВ

Томский политехнический университет; ООО «ПНО Киришиннефтеоргсинтез»;
 Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск

Платформинг является наиболее экономичным и одновременно наукоемким способом получения высокооктановых компонентов бензинов. Многофакторность задачи повышения эффективности этого способа (оптимизация режимов, тестирование и выбор катализатора, поиск более совершенной конструкции аппаратов, информационных технологий непрерывного мониторинга процесса) требует применения кинетических моделей как основного процесса, так и процессов дезактивации катализатора.

Все отечественные и зарубежные реакторы радиального типа для процесса каталитического риформинга и изомеризации бензинов были спроектированы с направлением газосырьевого потока от периферии к центру. В то же время количество катализатора при движении газопродуктового потока от периферии к центру реактора уменьшается, а скорость химической реакции на поверхности катализатора в этом же направлении снижается вследствие торможения продуктами реакций. Использование метода математического моделирования позволяет выполнить системный анализ эффективности внутренней конструкции реакторного блока, зависящей от рас-

кладки катализатора по зонам и от радиального направления движения реакционного потока по конусу слоя катализатора [1].

Экспериментальные исследования на промышленных реакторах с неподвижным слоем катализатора и на стендах [2-5] показали наличие областей с существенно различающимися скоростями газосырьевых потоков, приводящих к гидродинамическим неравномерностям. Гидродинамические неравномерности в течении реагентов в промышленных реакторах с неподвижным зернистым слоем приводят к тому, что различные слои газосырьевого потока имеют различное время пребывания в реакционной зоне. Это отрицательно сказывается на показателях работы аппаратов, особенно для многокомпонентных смесей в аппаратах с изменяющейся активностью катализатора. При этом необходимо учитывать, что в радиальном реакторе скорость подачи сырья при движении по радиусу изменяется. Изменение объемной скорости подачи сырья приводит к изменению интенсивности тепло- и массообмена между потоком и катализатором, и в итоге изменяются скорости реакций и активность катализатора. Степень влияния этих факторов усиливается для

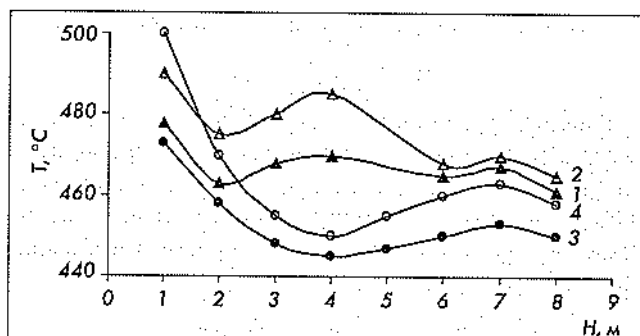


Рис. 1. Распределение температуры по высоте реакторов реформинга радиального типа установки Л-36-6 ПО «Ярославнефтеоргсинтез»:

1, 2 — реактор Р-1/1 соответственно в сентябре и феврале;
3, 4 — реактор Р-1/2 соответственно в сентябре и феврале

процессов, которые протекают с увеличением числа молей. Вследствие этого в эндотермических реакторах конверсия сырья при изменении направления газосырьевого потока (по радиусу от центра к периферии) оказывается выше.

Другим видом гидродинамической неравномерности как следствие первого вида может являться неоднородность слоя по высоте аппарата.

Как видно из рис. 1, в слое имеются значительные неравномерности в поле температур, что связано с неравномерностью скоростей, и как следствие, с различными по количеству образованиями кокса. Наблюдается тенденция уменьшения перепада температур по мере увеличения высоты слоя, и этот эффект объясняется неравномерностью газового потока, так как в противном случае потребовалось бы допустить изменение расхода сырья или активности катализатора более чем в 2 раза, что маловероятно [2].

Скорость потока при движении от периферии к центру возрастает за счет уменьшения площади поперечного сечения по конусу движения газосырьевой смеси. Это приводит к различной интенсивности массообменных процессов в периферийной и центральной областях. При движении газосырьевой смеси от центра к периферии наблюдается обратная картина.

Для сравнительной характеристики режимов работы ректоров используют критерий жесткости:

$$f = T_{cp} \cdot U^{0,06}, \quad (1)$$

где: T_{cp} — среднеинтегральная температура, °C,
 U — объемная скорость подачи сырья, ч⁻¹.

При изменении объемной скорости от периферии к центру в 4 раза фактор жесткости при среднеинтегральной температуре $T_{cp} = 500^{\circ}\text{C}$ изменяется от 502 до 550°C. В то же время в реальных условиях эксплуатации промышленных установок фактор жесткости изменяется в интервале $450 < \Delta f < 510$, что можно объяснить изменением активности катализатора. В результате происходит неравномерное отложение кокса, и дезактивация катализатора по

радиусу слоя меняется, что снижает потенциал активности катализатора и эффективность процесса.

Возрастание объемной скорости газового потока в одной части аппарата и снижение ее в другой части приводит к изменению времени контакта и соответствующему изменению конверсии в этих частях аппарата. Так, в промышленном реакторе дегидрирования этилбензола ($D = 4$ м) было определено изменение конверсии по радиусу и проведено сравнение с данными математического моделирования [5]. Наблюдаемому различию конверсии по радиусу соответствует разница во времени контакта в 1,7 раз, т.е. скорость реагентов в центральной части аппарата в 1,7 раз ниже, чем на расстоянии 0,5 м от стенки реактора.

Один из возможных путей частичного устранения неравномерности распределения полей концентраций и температур — изменение направления сырьевого потока от центра к периферии. В этом случае неравномерность поля температур, а, следовательно, изменение конверсии углеводородов при движении от центра к периферии будет существенно ниже, так как уменьшение объемной скорости подачи сырья в некоторой степени компенсирует падение температуры вследствие преобладания эндотермических реакций на поверхности катализатора.

С позиций стратегии системного анализа реакторный блок рассматривается как взаимосвязанная многофакторная реакционная среда, эффективность работы которой зависит от кинетики химического превращения реагентов и гидродинамических условий движения газосырьевого потока. Основным понятием кинетики является скорость химической реакции, которая определяется энтропийным и энтальпийным факторами (катализатор), а также температурой, давлением и временем контакта (технологический режим). Суммарная скорость химической реакции при равенстве этих двух факторов зависит от углеводородного состава сырья. Гидродинамический режим определяется неравномерностью неподвижного зернистого слоя катализатора в реакторах (застойные зоны) и диффузионными осложнениями (модуль Тиле).

Несмотря на все разнообразие конструкций и специфических особенностей применения каталитических реакторов в промышленности, некоторые общие принципы их разработки и оптимизации можно сформулировать на основе единой стратегии системного анализа. Сущность этой стратегии заключается в том, что вся информация о работе реактора, полученная на экспериментальных и промышленных установках, накапливается в интеллектуальной системе и используется для разработки новых и повышения эффективности действующих производств по известной схеме М.Г.Слинько: термодинамический анализ реакции → кинетика → зерно → слой → аппарат → ХТС.

Термодинамические исследования процессов, проводимые на основании данных о свободной энергии

Гиббса ΔG и константы равновесия реакции K_p , рассчитанных по энтальпиям (ΔH) и энтропиям (ΔS) реакций, позволяют получить информацию о возможных пределах по конверсии реагентов, выходу продуктов, а также о тепловых режимах работы реактора.

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

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

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

с граничными условиями: $r = R, C = C_0, r = 0, \frac{\partial C}{\partial r} = 0$, где $C_i(r)$ — концентрация i -го реагента; R — радиус зерна катализатора; r — координата по радиусу зерна; $D_{эфф}$ — эффективный коэффициент диффузии; W_{ij} — скорость i -й реакции по j -му компоненту; C_0 — концентрация вещества на поверхности гранулы катализатора.

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

$$W_{набл} + \int_0^R W(C(r)) dr \quad (3)$$

Сложность решения представленной системы уравнений зависит в первую очередь от вида кинетического уравнения $W(C)$, который определяется схемой механизма [6-7], представленной группой реакций дегидрирования, изомеризации и гидрогенолиза циклопарафинов; дегидроциклизацией, изомеризацией и гидрокрекингом алканов нормального и изостроения. Причем уровень детализации механизма представлен с учетом различной реакционной способности моно- и дизамещенных алканов. Однако для процесса каталитического риформинга бензинов система уравнений (2) является «жесткой», так как константа скорости реакций дегидрирования циклогексанов на несколько порядков отличается от констант скоростей других реакций. Поэтому в общем случае данную систему можно решить только численно. Как частный случай, аналитическое решение для реакции первого порядка описывается кинетическим выражением типа $W(C) = KC$, а наблюдаемая скорость может быть выражена уравнением

$$W = \eta W_0(C_0), \quad (4)$$

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

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\text{cth}(\phi) - \frac{1}{\phi} \right), \quad (5)$$

ϕ — модуль Тиле, рассчитывается по уравнению

$$\phi = R \sqrt{\frac{W_0}{CD_{эфф}}} \quad (6)$$

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

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{эфф} \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} - u \frac{\partial C_i}{\partial r} + \sum_j W_j, \quad (7)$$

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

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

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -u C_p \frac{\partial T}{\partial r} + \sum_j W_j \cdot \Delta H_j, \quad (8)$$

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

При переходе к расходу сырья и замене времени на параметр приведенного времени объем переработанного сырья рассчитывают по формуле

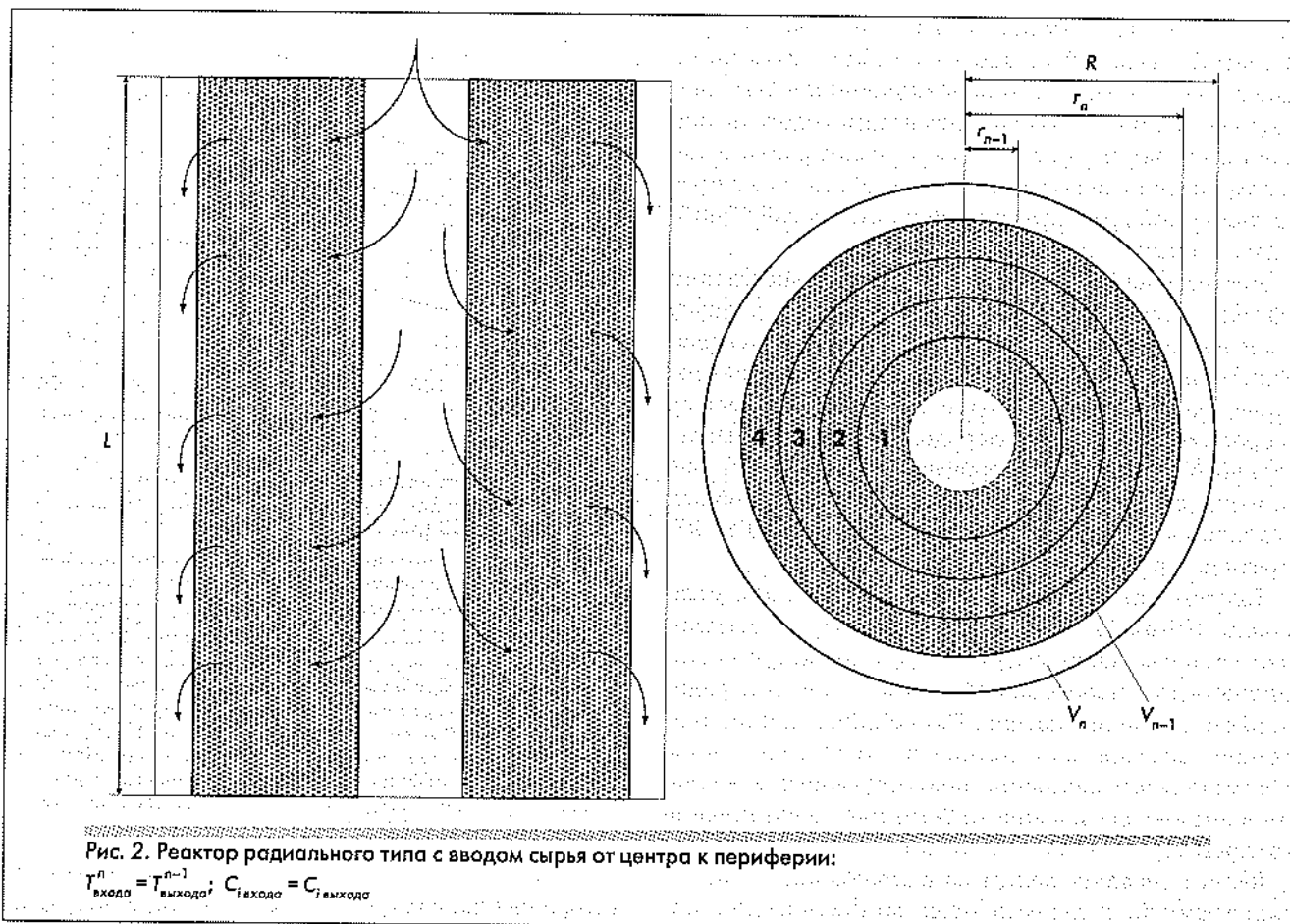
$$Z = tG, \quad (9)$$

где Z — объем пропущенного сырья; t — время, ч; G — расход сырья, $\text{м}^3/\text{ч}$;

При движении реакционной смеси по радиусу (реактор с радиальным вводом сырья) важную роль играет понятие «жесткости». Жесткость процесса определяется температурой реакции и временем контакта. Естественно, что для изотермического процесса направление движения (по раскрывающему сектору и наоборот) должно влиять на кинетику реакций через время контакта. В данном случае процесс каталитического риформинга является эндотермическим, а процесс изомеризации пентангексановой фракции — изотермическим, и при движении по радиусу в любом направлении изменяется концентрация целевого продукта и время контакта. Поэтому для оценки влияния направления сырьевого потока на степень превращения сырья в продукт, а также на модуль Тиле нужно использовать многозонную модель. С этой целью изменение концентрации компонентов при движении газового потока в неподвижном слое катализатора в пределах каждой зоны в общем виде выгладит следующим образом:

$$\varepsilon G_c \frac{\partial C_i}{\partial Z} + G_c \frac{\partial C_i}{\partial V_n} = \sum_j W_j, \quad (10)$$

при $Z = 0, C_i = 0$; при $V_n = 0, C_i = C_i^0$ (на входе в зону), где n — номер зоны реактора; Z — приведенное время или общий объем переработанного сырья, м^3 ;



G_C — газовый расход, м³/ч; V_n — объем катализатора, м³; C_i — концентрация веществ, моль/м³.

В приведенной модели [8] зоны могут образовываться сечением коаксиальными цилиндрами для учета радиального изменения объемной и линейной скорости газосырьевого потока. При движении газосырьевого потока через неподвижный зернистый слой катализатора входными значениями концентраций и температур каждой последующей зоны являются выходные значения этих параметров потока на выходе из предыдущей зоны (рис. 2).

При этом

$$V_n = \pi L (r_n^2 - r_{n-1}^2) \cdot \rho, \quad (11)$$

где ρ — плотность загрузки, т/м³; L — длина перфорированного стакана, м; r — радиус, м;

$$\tau_n = \frac{V_n}{G}, \quad (12)$$

$$v_n = \frac{G}{V_n},$$

где τ_n — время контакта; v_n — объемная скорость потока через слой катализатора, ч⁻¹.

На выходе из реактора суммарный выход целевого продукта и конечная температура по длине L для эндотермического процесса будет зависеть от перепада температуры в каждой точке.

Наибольший перепад наблюдается в верхней части реактора, так как при движении по радиусу и длине слоя температура падает в результате эн-

дотермического эффекта при смешении потоков (табл. 1).

Таким образом, изменение направления движения газосырьевого потока для эндотермического процесса позволяет увеличить степень использования катализатора с 0,86 до 0,95.

Другим не менее важным фактором для эндотермического процесса является неравномерное коксонакопление в разных его зонах. Данная неоднородность предполагает оптимальные параметры ведения процесса и соответственно оптимальную

Таблица 1

Распределение температур реактора первой ступени при различных направлениях газосырьевого потока

Высота, м	Движение потока от периферии к центру		Движение потока от центра к периферии	
	Температура, °С	Фактор эффективности	Температура, °С	Фактор эффективности
1,14	466,8	0,82	412,2	0,94
2,28	458,8	0,84	398,4	0,96
3,42	454,8	0,86	394,2	0,96
4,56	452,8	0,86	396	0,96
5,7	450,8	0,87	402	0,95
6,84	449,6	0,87	410,4	0,94
8,0	448,6	0,87	420	0,93
Среднее значение	454,60	0,86	404,74	0,95

активность. Поэтому переобвязка реакторов второй и третьей ступеней установок каталитического риформинга, где вопрос коксонакопления стоит наиболее остро, позволяет снизить неоднородность движения потока и, соответственно, более равномерно и эффективно использовать весь объем реакторов (катализаторного слоя) и приблизить их эксплуатацию к оптимальному режиму.

Расчеты на модели показали, что наибольший эффект смены направления потоков по радиусу слоя достигается для более парафинистого сырья. Так, при факторе сырья 1,26 (отношение суммы парафиновых углеводородов к сумме нефтяных и ароматических углеводородов) вариант направления потока от центра к периферии обеспечивает увеличение степени ароматизации парафинов и общей селективности процесса с 85,9 до 87,4% (ИОЧ= 97, кратность рециркуляции ВСГ 1306 м³/м³).

Исследования, проведенные на модели для установки ЛЧ-35-11/1000 ООО «КИНЕФ», показали, что наиболее значимым фактором является нестационарность процесса коксоотложения при радиальном движении потока. Смена направления движения газосырьевого потока на противоположное обеспечила бы снижение коксообразования и увеличение выхода бензина на 2-4% мас., а увеличение межрегенерационного цикла в 1,2-1,3 раза [6].

Таким образом, одним из направлений повышения эффективности установок каталитического риформинга является переобвязка реакторного блока с выбором оптимальной конструкции аппаратов. С использованием разработанной многозонной модели были проведены расчеты показателей работы реакторного блока установки ЛЧ-35-11/600 Рязанского НПЗ в случае реконструкции внутренних устройств реактора и замены направления газосырьевого потока от центра к периферии. Ранжирование факторов реконструкции и замены катализатора показало (рис. 3), что переобвязка течения сырьевого потока от периферии к центру на противоположное направление приведет к увеличению интегрированного показателя эффективности установки на 1,0-1,1 (количество октан-тонн риформата при переработке одной тонны сырья), а замена катализатора на современный полиметаллический контакт — к росту критерия эффективности переработки сырья на 1,5-1,8.

Таким образом, переобвязка и замена катализатора позволяет существенно увеличить продуктивность действующей установки при достаточно низких капитальных вложениях. В реакторах изомеризации расчеты на модели показали [9], что изменение направления подачи сырья на противоположное также приводит к изменению интенсивности тепло- и массообмена между зерном катализатора и ядром потока и, в результате изменяются скорости реакций. Вследствие этого конверсия сырья при изменении газосырьевого потока по радиусу от центра оказывается выше. Проведен анализ процесса в ре-

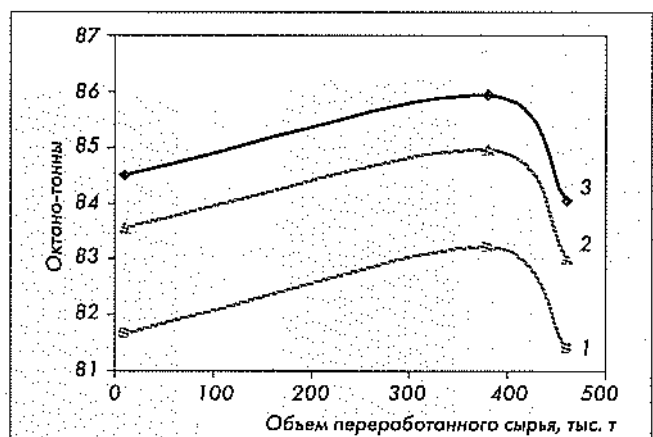


Рис. 3. Эффективность замены катализатора и переобвязки реакторов риформинга на установке ЛЧ-35-11/600 (расчет на модели):

1 — до замены катализатора и переобвязки реакторов; 2 — после замены катализатора и без переобвязки реакторов; 3 — после замены катализатора и переобвязки реакторов.

Примечание. К 15 июня 2005 г. переработано 11,5 тыс.т. сырья (кратность циркуляции = 1400 м³/м³, температура процесса 482°С, объемная скорость подачи сырья 1,3 ч⁻¹); 12 декабря переработано 378 тыс.т. сырья (кратность циркуляции = 1500 м³/м³, температура процесса 492°С, объемная скорость подачи сырья 1,7 ч⁻¹). К 22 января 2006 г. переработано 450 тыс.т. сырья (кратность циркуляции = 1600 м³/м³, температура процесса 494°С, объемная скорость подачи сырья 1,8 ч⁻¹).

акторе радиального типа с целью выбора направления потока — от центра к периферии или обратное. В многозонной математической модели зоны образуются сечением коаксиальными цилиндрами для учета изменения объемной и линейной скорости газосырьевого потока при движении по радиусу реактора с радиальным вводом сырья (см. рис. 2).

При сравнении различных направлений подачи сырья очевидно, что при движении сырья от центра к периферии октановое число на выходе будет выше, чем при движении сырья от периферии к центру. Разница в октановых числах при различных направлениях подачи сырья связана с тем, что при подаче сырья по раскрывающемуся сектору снижение градиента концентраций компенсируется увеличением времени контакта сырья и катализатора.

Таким образом, недостатком данного типа реакторов является неравномерное распределение потока по высоте слоя катализатора; целевые реакции изомеризации парафинов протекают с уменьшением градиента концентраций и времени контакта при движении к центральной трубе или по длине слоя катализатора (в реакторах с аксиальным вводом сырья). При замене направления движения потока на противоположное в реакторе с радиальным вводом газосырьевого потока в центральную трубу снижение градиента концентраций будет компенсироваться увеличением времени контакта сырья и катализатора.

В 2005 г. на установке Л-35-11/300 Саратовского НПЗ был загружен новый высокоэффективный ка-

Таблица 2

Фактические результаты работы установки Л-35-11/300 Саратовского НПЗ

Показатели	2005 г.		2006 г.									
	Месяц											
	4	1	2	3*	4	5	6	7	8	9	10	11
Расход сырья, м ³ /ч	45	45	48	—	38	35	41	40	40	40	37	37
Температура средневходная, °С	496	489	492	—	483	486	486	489	489	489	487	486
Температура среднеинтегральная, °С	473	473	478	—	464	469	472	474	475	476	477	473
Суммарный перепад температур, °С	105	104	100	—	105	94	82	73	72	79	79	81
Октановое число риформата, ИМ	93,3	94,3	93,7	—	93,2	94	93,5	93,5	93,6	93,1	93,5	94
Содержание Н ₂ в ВСГ, % об.	82	80	81	—	84	83	80	79	76	78	79	78
Объемная скорость риформинга, ч ⁻¹	1,22	1,20	1,24	—	1,01	1,01	1,18	1,16	1,16	1,16	1,04	1,04
Выход стабильного катализатора, % мас.	85			—	88							
Количество катализатора, кг	23799,56			—	21703,56							
Насыпная плотность катализатора, кг/м ³	648			—	620							

* В марте 2006 г. проведена переобвязка.

катализатор ПР-71, а в марте 2006 г. была проведена реконструкция реакторов риформинга. В ходе реконструкции реакторы были оборудованы новыми устройствами радиального ввода сырья с реализацией направления газосырьевого потока от центра к периферии реакторов. Фактические данные работы заводской установки приведены в табл. 2.

Из приведенных данных следует, что после ремонта и переобвязки реакторов достигнуты следующие показатели:

- входные температуры снижены на 10°С;
- средняя интегральная температура ниже на 6-8°С;
- концентрация водорода 83-84% об., что на 1-2% выше прошлогодних показателей;
- выход стабильного катализатора составил 88% мас. против среднего показателя в 2005 г. 85,3% мас.;
- снижена потребность в загрузке катализатора на 2096 кг.

Для сравнения в табл. 3 показаны результаты расчета работы установки, полученные с помощью компьютерной моделирующей системы, разработанной на кафедре химической технологии топлива ТПУ. Интегральный эффект от замены внутренних устройств реакторов и применения в них новой марки катализатора ПР-71 состоит в увеличении выработки высокооктановых бензинов на 3% мас. и в снижении средних температур процесса на 7-8°С. При достигнутых масштабах внедрения это равносильно увеличению выработки риформинг-бензинов на 90 тыс. т в год.

Прогнозы по активности катализатора ПР-71 на установке Л-35-11/300 Саратовского НПЗ по модели показаны в табл. 4. Текущие показатели работы позволяли предполагать эффективную эксплуатацию установки по срокам не менее, чем до декабря 2008 г. При этом длительность рабочего цикла должна была составить 33 месяца. По техническим причинам установка была остановлена для ремонта в августе 2008 г. с регенерацией катализатора, и фактический рабочий цикл составил 28 месяцев.

Разработанная компьютерная моделирующая программа дает возможность рассчитывать параметры работы установок при смене сырьевой базы заводской установки. В табл. 4, 6, 7 приведены расчеты показателей установки Л-35-11/300 СНПЗ при переработке прямогонных бензинов двух фракций — сырья 1 и 2. Углеводородный состав фракций показан в табл. 5. Сырье 1 характеризуется отношением парафинов к нафтенам и к ароматике P:N:A = 54%:37%:9% при факторе сырья 1,26 (отношение суммы парафиновых углеводородов к сумме нафтенных и ароматических углеводородов). Сырье 2 — более высокопарафинистое с показателями P:N:A = 57%:34%:9% и фактором сырья 1,33. Сырье 2 имеет облегченный фракционный состав с содержанием бензолобразующих компонентов (гексан, метилциклопентан, циклогексан и бензол) 11,5% против аналогичного показателя 0,56% для сырья 1. По совокупности показателей сырье 2 оказалось более сложным или менее предпочтительным для бензинового варианта процесса риформинга. Из результатов моделирования показателей работы

Таблица 3

Результаты работы установки Л-35-11/300 за 2006 г. (сырье 1, расчет на модели)

Показатели	Дата отбора							
	январь	февраль	март*	апрель	июнь	июль	сентябрь	ноябрь
Активность	0,69	0,67	—	0,74	0,74	0,70	0,67	0,71
Переработанное сырье, т	199440	221760	—	241920	285840	307440	352080	396000
Водород, %	80,00	81,00	—	81,00	80,00	78,50	77,50	78,00
Выход водорода, %	2,60	2,55	—	2,48	2,52	2,51	2,46	2,54
Температура входа, °С	489	492	—	483	486	489	489	486
Расход сырья, м ³ /ч	45	48	—	38	41	40	40	37
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	1222,20	1166,70	—	1631,60	1536,60	1575,00	1600,00	1756,80
Степень изомеризации	53,00	53,00	—	54,00	54,00	54,00	54,00	54,00
Степень ароматизации	18,13	16,92	—	15,82	16,57	16,58	15,62	17,34
Ароматика, % мас.	61,11	59,78	—	58,71	59,47	59,45	58,43	60,30
Кокс, % мас.	2,50	2,57	—	3,37	3,48	3,54	3,65	3,76
Октановое число ИМ	94,30	93,70	—	93,20	93,50	93,50	93,10	94,00
Выход риформата, % мас.	84,22	84,65	—	90,71	90,56	90,53	90,79	90,21

* Переобвязка.

Таблица 4

Прогнозные расчеты активности катализатора (сырье 1)

Показатели	Дата отбора							
	16.12.06 г.	16.05.07 г.	16.07.07 г.	16.11.07 г.	16.05.08 г.	16.07.08 г.	16.11.08 г.	
Активность	0,71	0,7	0,7	0,69	0,67	0,67	0,66	
Переработанное сырье, т	20359	120925	161551	243469	364681	405307	487225	
Температура входа, °С	486	487	488	489	489	491	491	
Расход сырья, м ³ /ч	37	37	37	37	37	37	37	
Степень изомеризации	54	54	54	54	54	54	54	
Степень ароматизации	17,46	17,32	17,46	17,72	17,17	17,64	17,25	
Ароматика, % мас.	60,43	60,28	60,43	60,7	60,12	60,61	60,2	
Кокс, % мас.	3,8	4,01	4,1	4,28	4,54	4,63	4,8	
Октановое число ИМ	94	93,9	94	94,1	93,9	94,1	93,9	

установки риформинга Л-35-11/300 Саратовского НПЗ (см. табл. 6, 7) следует, что при выработке риформата с необходимыми октановыми характеристиками ИОЧ=93-94 выход риформинг-бензина и водорода составит соответственно 87-88 и 2,3% мас. против выходов риформата 90-91% мас. и водорода 2,5% мас. (см. табл. 3, 4) для работы по варианту на сырье 1. Эксплуатационные показатели, рассчитанные из модели, такие, как температуры достижения одинаковой активности (октанового числа), прогнозируются на уровнях 489-491 и 491-493°С, а степень дезактивации (содержание на катализаторе кокса) — 4,6-4,8 и 7,4-8,0% мас. для работы на сырье 1 и сырье 2 соответственно.

Таблица 5

Углеводородный состав сырья (модельные данные)

Углеводороды	Сырье 1	Сырье 2
н-С ₅ H ₁₂	0,01	0
н-С ₆ H ₁₄	0,17	5,06
н-С ₇ H ₁₆	10,26	7,07
н-С ₈ H ₁₈	9,18	6,45
н-С ₉ H ₂₀	4,64	4,47
н-С ₁₀ H ₂₂	4,52	6,19
изо-С ₆ H ₁₄	0,25	1,84

Продолжение табл. 5

Углеводороды	Сырье 1	Сырье 2
изо-С ₇ H ₁₆	3,8	6,93
изо-С ₈ H ₁₈	10,34	7,31
изо-С ₉ H ₂₀	8,68	8,44
изо-С ₁₀ H ₂₂	2,26	3,09
Циклопентан	0	0,01
Метилциклопентан	0,12	3,37
Диметилциклопентан	4,93	5,05
Циклогексан	0,14	2,6
Метилциклогексан	7,65	5,54

Продолжение табл. 5

Углеводороды	Сырье 1	Сырье 2
Нафтенны:		
С ₈	16,4	11,25
С ₉	5,36	3,3
С ₁₀	2,26	3,09
Бензол	0,13	0,47
Толуол	2,19	1,83
Ксилолы	2,28	2,41
Ароматические:		
С ₉₊	1,91	2,01
С ₁₀₊	1,91	2,01

Таблица 6

Результаты работы установки Л-35-11/300 за 2006 г. (сырье 2, расчет на модели)

Показатели	Дата отбора							
	январь	февраль	март*	апрель	июнь	июль	сентябрь	ноябрь
Активность	0,9	0,86	—	0,94	0,94	0,89	0,87	0,92
Переработанное сырье, т	199440	221760	—	241920	285840	307440	352080	396000
Водород, %	80	81	—	81	80	78,5	77,5	78
Выход водорода, %	2,4	2,36	—	2,28	2,32	2,31	2,27	2,34
Температура входа, °С	489	492	—	483	486	489	489	486
Расход сырья, м ³ /ч	45	48	—	38	41	40	40	37
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	1222,2	1166,7	—	1631,6	1536,6	1575	1600	1756,8
Степень изомеризации	58	56	—	55	56	56	55	57
Степень ароматизации	21,78	20,55	—	19,25	19,96	20,02	19	20,85
Ароматика, % мас.	60,51	59,21	—	58,06	58,71	58,8	57,73	59,74
Кокс, % мас.	2,61	2,86	—	3,02	3,43	3,63	3,98	4,36
Октановое число ИМ	94,3	93,7	—	93,2	93,5	93,5	93,1	94
Выход риформата, % мас.	83,04	83,64	—	87,73	87,58	87,48	87,91	86,97

* Переобвязка.

Таблица 7

Прогнозные расчеты активности катализатора (сырье 2)

Показатели	Дата отбора							
	16.12.06 г.	16.05.07 г.	16.07.07 г.	16.11.07 г.	16.05.08 г.	16.07.08 г.	16.11.08 г.	
Активность	0,91	0,9	0,9	0,89	0,87	0,87	0,86	
Переработанное сырье, т	20359	120925	161551	243469	364681	405307	487225	
Температура входа	486	488	488	489	491	491	493	
Расход сырья, м ³ /ч	37	37	37	37	37	37	37	
Степень изомеризации	57	57	57	57	57	57	57	
Степень ароматизации	20,75	20,92	20,74	21	21,05	20,91	21,11	
Ароматика, % мас.	59,63	59,82	59,63	59,9	59,95	59,8	60,01	
Кокс, % мас.	4,5	5,26	5,56	6,17	7,09	7,39	8,01	
Октановое число ИМ	93,9	94	93,9	94	94,1	94	94,1	

Выполненные исследования работы катализаторов риформинга и изомеризации методом математического моделирования на примерах промышленных установок каталитического риформинга позволили сформулировать некоторые выводы, направленные на повышение эффективности их эксплуатации:

1. Изменение существующего направления газосырьевой смеси от периферии к центру реактора на обратное — из центра к периферии реактора позволяет добиться существенного увеличения эффективности использования катализаторного слоя. На примере реактора первой ступени блока риформинга показано, что степень использования катализатора возрастает от 0,86 до 0,95.

2. Замена внутренних устройств в реакторах блока риформинга на устройства радиального типа с изменением направления газосырьевого потока из центра к периферии позволяет снизить входные температуры на 7-8°C.

3. Оптимизация работы катализаторного слоя обуславливает увеличение выхода риформинг-бензина до 3% мас., снижает интенсивность дезактивации катализатора коксом и увеличивает длительность рабочего цикла катализатора до 3 лет.

4. Метод математического моделирования дает адекватную оценку рабочего состояния катализатора и может быть использован (рекомендован) для построения прогноза работы заводских установок риформинга.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лобанов Е.Л., Скитин Ю.А. Повышение эффективности работы радиальных реакторов риформинга // ХТТМ. — 1986. — № 6. — С. 9.
2. Крестинин А.К. и др. Неоднородность течения реагентов в реакторах с радиальным вводом сырья на установках каталитического риформинга // Нефтепереработка и нефтехимия. — 1981. — № 3. — С. 26-28.
3. Луговской А.И. и др. Реконструкции блока гидроочистки установки каталитического риформинга ЛЧ-35-11/600 РНПЗ // Нефтепереработка и нефтехимия. — 1981. — № 9. — С. 3-5.
4. Струминский В.В. Аэродинамика в технологических процессах. — М.: Наука, 1981. — 230 с.
5. Боресков Г.К. и др. Локальные неоднородности в неподвижном слое катализатора // Докл. АН СССР. — 1981. — Т. 258, № 6. — С. 1418-1420.
6. Варшавский О.М., Феркель Е.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Сравнительная оценка эффективности эксплуатации катализаторов риформинга при различных радиальных направлениях газосырьевого потока с использованием нестационарной кинетической модели // Матер. межд. форума «Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты». — СПб, 2002. — С. 146.
7. Варшавский О.М., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Математическая модель для прогнозирования работы катализаторов риформинга // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2000. — № 1. — С. 42-46.
8. Костенко А.В. Совершенствование конструкции и повышение эффективности работы реакторного блока процесса каталитического риформинга углеводородного сырья: Дис. на соискание степени к.т.н. — Томск, 2006.
9. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Чеканцев Н.В., Гынгазова М.С. Учет реакционной способности углеводородов и потенциала катализатора в инновационных технологиях мониторинга промышленных процессов риформинга и изомеризации бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2008. — № 9. — С. 10-16.

ИНФОРМАЦИЯ

BASF SE (BASF) и The Dow Chemical Company (Dow) объявили о завершении периода пуска и переходе в стабильный режим работы крупнейшей в мире промышленной установки по выпуску оксида пропилена.

Это — первый проект, предусматривающий использование инновационной технологии HPPO (окисление пропилена перекисью водорода), разработанной совместно специалистами BASF и Dow.

HPPO — это превосходная новейшая технология, которая позволит повысить конкурентоспособность бизнеса по выпуску полиуретанов. Одновременно она является примером рационального решения, предусматривающего более эффективное использование энергии и снижение нагрузки на окружающую среду.

Отличительными особенностями производства оксида пропилена при ежегодной мощности производства 300 тыс. метрических тонн являются: экономия за счет крупного масштаба, уменьшение объемов сточных вод и снижение энергопотребления.