

Univerzitet u Beogradu
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Mirko Z. Stijepović

**MODELOVANJE I ENERGETSKA OPTIMIZACIJA
PROCESA KATALITIČKOG REFORMINGA
BENZINA**

Doktorska disertacija



Beograd, 2010

Mentor:

Dr Mirjana Kijevčanin

van. prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

Članovi komisije:

Dr Slobodan Šerbanović

red. prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

Dr Aleksandar Orlović

van. prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

Dr Dušan Grozdanić

red. prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

Dr Nikola Klem

red. prof. Građevinskog fakulteta, Beograd

Datum odbrane:

Datum promocije:

Modelovanje i energetska optimizacija procesa katalitičkog reforminga benzina

Apstrakt

Proces katalitičkog reforminga benzina je jedan od glavnih procesa u industrijskoj preradi nafte, koristi se za proizvodnju visoko-oktanskih motornih benzina, kao i za proizvodnju sirovina za procese u petrohemijskoj industriji.

U doktorskoj disertaciji razmatrani su tehnologija, matematičko modelovanje procesa, strategija energetske optimizacije i pravci budućeg razvoja procesa katalitičkog reforminga benzina.

Za modelovanje procesa katalitičkog reforminga benzina uspostavljen je termodinamički model i razvijen je semi-empirijski pseudo-kinetički model. U cilju primene odgovarajućeg termodinamičkog modela ravnoteže para-tečnost testirano je nekoliko modela: Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Benedict-Webb-Rubin-Starling i Chao-Seader. Na bazi dobijenih rezultata utvrđeno je da je Soave-Redlich-Kwong-ov model najadekvatniji za modelovanje procesa katalitičkog reforminga benzina. U razvijenom kinetičkom modelu strategija grupisanja komponenti bazirana je na „PIONA” analizi. Grupisanje energija aktivacija je uvedeno, kako bi se različite vrednosti energija aktivacije u okviru specifične reakcione klase uzeli u razmatranje. Parametri modela određeni su usaglašavanjem vrednosti dobijenih pomoću uspostavljenog modela sa podacima dobijenim iz industrijskog eksperimenta. Postignuto je veoma dobro slaganje vrednosti parametara procesa dobijenih upotrebom modela i parametara procesa sa postrojenja. Prednost pomenutog modela da veoma dobro predviđa koncentracije vodonika i lakih gasova u odnosu na postojeće modele, predstavlja značajan rezultat.

S obzirom na to da je model formulisan na osnovnim principima procesa katalitičkog reforminga benzina, razvijeni kinetički model, uz određene modifikacije, može se primeniti na bilo koji katalitički reformer.

U radu je predložen i novi pristup za simulaciju i optimizaciju kontinualno-regenerativnog katalitičkog reformera. Tipični kontinualno-regenerativni proces sastoji se od tri ili četiri reaktora sa reciklom. Reakciona šema i reaktori su matematički opisani preko sistema parcijalnih diferencijalnih jednačina. S obzirom na to da je analiza modela izvedenog za ovaj proces od nekoliko reaktora vremenski veoma zahtevna, razvijena je efikasna simulaciona šema bazirana na kvazi-stacionarnim pretpostavkama. Takođe, u cilju smanjivanja mogućnosti greške uzrokovane kvazi-stacionarnim pretpostavkama, predloženi su novi kriterijumi za fragmentaciju reaktora. Za određivanje parametara procesa uvedena je optimizaciona funkcija, koja je uključila minimizaciju potrošnje energenata. Upotrebljena funkcija cilja predstavlja kombinaciju ekonomskih zahteva i zahteva zaštite životne sredine. Pokazano je da predložena optimizaciona strategija značajnije unapređuje modelovanje procesa.

U doktorskoj tezi je razmatrana i mogućnost primene Rankine-ovog ciklusa za proizvodnju električne energije iz izvora niskog toplotnog kvaliteta.

Ključne reči: Katalitički reforming benzina, termodinamički i kinetički model, kontinualno-regenerativna tehnologija, simulacija, energetska optimizacija.

Modeling and Energy Optimization of the Catalytic Naphtha Reforming Process

Abstract

Catalytic naphtha reforming is one of the primary processes of naphtha refining. This process is used for the production of the primary component of high-octane motor fuels and also for the production of feedstock for petrochemical industry.

This thesis study the technology, process mathematical modeling, strategy for energy optimization, and the direction for future developments of catalytic reformer process.

A thermodynamic model has been set up and a semi-empirical pseudo-kinetic model for catalytic reforming has been developed with intention to provide correct process modeling. In order to set up a proper thermodynamic model several models have been tested: Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Benedict-Webb-Rubin-Starling i Chao-Seader. Based on obtained results, it has been found that the Soave-Redlich-Kwong is the most appropriate model for modeling catalytic naphtha reforming process. In the developed kinetic model, the component “lumping” strategy is based on “PIONA” analysis. “Activation energy lumps” were introduced to take into consideration different values of activation energies within the specific reaction classes. The parameters of the model have been estimated by bench marking with industrial data. Simulation results have been found to be in very good agreement with plant data. Also, one of the significant advantages of the present kinetic model is that it predicts the concentration of hydrogen and light gases very well, comparing to the existing models.

Since it was formulated from basic principles, this kinetic model with some modification can be applied to any catalytic reformer.

In addition, in the thesis the new approach for simulation and optimization of a continuous catalytic regenerative reformer process was proposed. Typical continuous catalytic regenerative reformer process consists of three to four reactors with recycle. The reaction patterns and reactors are typically modeled using system of partial differential equations. Furthermore, due to the fact that the numerical solution of the entire model developed for this process, consisting of several reactors, is extremely time consuming, the new more efficient method was developed based on quasi-steady state assumptions. Moreover, with the aim of avoiding introduction of large errors in calculations caused by quasi-steady state assumptions the new criteria for reactors fragmentation were proposed.

In order to determine optimal values of process parameters new optimization objective function was formulated, minimizing the fuel consumption. The employed objective function constitutes a combined measure for economic and environmental performance. It was shown that proposed method identifies considerable improvements for the process.

In the thesis an application of Rankine cycle has been considered for power production using low grade heat.

Key words: Catalytic naphtha reforming, thermodynamic and kinetic model, continuous catalytic regeneration technology, simulation, energy optimization.

ZAHVALNICA

Pre svih, veliku zahvalnost želim da iskažem svom *Mentoru Dr Mirjani Kijevčanin* na dragocenim savetima, velikoj pomoći, podršci i zalaganju, bez koje ova teza ne bi ugledala svetlost dana.

Posebno veliku zahvalnost dugujem svom profesoru *Dr Slobodanu Šerbanoviću*, koji me je tokom redovnih i postdiplomskih studija naučio ne malom broju veština koje su mi bile od velike koristi u izradi ove teze, kao i na poučnim sugestijama i komentarima koji su mi omogućili da na pravi način iskažem svoje misli i ideje.

Veliku zahvalnost dugujem *Dr Dušanu Grozdaniću, Dr Aleksandru Orloviću i Dr Nikoli Klemu* koji su svojim inventivnim savetima dali veliki doprinos u izradi ove teze.

Svom prijatelju i kolegi *Dr Aleksandru Grujiću* sa Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju - Centar za materijale i metalurgiju (IHTM) iz Beograda, zahvaljujem se na bezrezervnoj i velikoj pomoći pri izradi ove teze.

Izuzetno veliku zahvalnost dugujem *Dr Patrick-u Linke-u i Dr Dragomiru Bukuru* sa Univerzitet *Texas A&M at Qatar* na velikoj pomoći, sugestijama i idejama koje su mi izuzetno koristile ne samo pri izradi ove disertacije nego i u mom naučnom, istraživačkom i stručnom usavršavanju.

Neizmernu zahvalnost dugujem svojoj porodici, *majci Rajki, ocu Zoranu, bratu Vladimiru i sestri Milici* koji su mi veliki oslonac, podrška i motivacija u životu, radu i stvaralaštvu.

Veliku zahvalnost dugujem *ujacima Savi i Rajku Durutoviću* koji su mi takođe bili velika podrška i pomoć u životu i školovanju.

Mojoj majci

Sadržaj

Sadržaj.....	i
Spisak Slika	iii
Spisak Tabela	vi
1. Uvod.....	1
2. Proces katalitičkog reforminga benzina	6
2.1 Karakteristike procesa katalitičkog reforminga benzina	7
2.2 Hemizam procesa katalitičkog reforminga benzina	10
2.2.1 Reakcije naftena	11
2.2.2 Reakcije parafina	12
2.3 Reakcioni mehanizam	13
2.4 Termodinamičke osobine reakcionog sistema	17
2.5 Brzine reakcija.....	21
2.6 Karakteristike katalizatora	21
2.7 Radni parametri procesa	25
2.8 Konfiguracije procesa.....	30
2.8.1 Semi-regenerativni proces	30
2.8.2. Ciklično-regenerativni procesi.....	31
2.8.3. Kontinualno-regenerativni proces	31
2.9 Karakterizacija proizvoda	38
2.10 Karakteristike reformata.....	38
2.11 Ekonomska analiza proces.....	40
3. Modelovanje procesa katalitičkog reforminga benzina	43
3.1 Definisane pseudo-komponente	47
3.2 Upostavljanje termodinamičkog modela.....	52
3.2.1 Redlich- Kwong-ov model	54
3.2.2 Soave-Redlich-Kwong-ov model	56

3.2.3 Benedict-Webb-Rubin-Starling-ov model	58
3.2.4 Chao-Saeder- ov model.....	61
3.2.5 Analiza rezultata dobijenih pomoću termodinamičkih modela	63
3.3 Razvoj kinetičkog modela za proces katalitičkog reforminga benzina	65
3.3.1 Definisane problema	70
3.3.1.1 Formulisanje kinetičkog modela	70
3.3.1.2 Model reaktora	76
3.3.1.3 Planiranje i izvođenje eksperimenta	78
3.3.2 Primena numeričkih postupaka	82
3.3.2.1 Definisane modela.....	82
3.3.2.2 Određivanje parametra modela	83
3.3.2.3 Verifikacija i validacija modela	89
3.4 Analiza modela	98
4. Razvoj metode za energetska optimizaciju kontinualno-regenerativnog procesa katalitičkog reforminga benzina.....	102
4.1 Model kontinualno-regenerativnog procesa	103
4.1.1 Kinetički modeli reakcija katalitičkog reforminga benzina i formiranja koksa.....	104
4.1.2 Model reaktora sa pokretnim slojem katalizatora.....	106
4.1.3 Model procesne peći	111
4.1.4 Model kompresora i izvora električne energije	113
4.1.5 Model separatora	114
4.1.6 Model razmenjivača toplote.....	115
4.1.7 Algoritam za simulaciju kontinualno-regenerativnog procesa	116
4.2 Energetska optimizacija kontinualno-regenerativnog procesa katalitičkog reforminga benzina.....	118
4.3 Rezultati dobijeni energetska optimizacijom i diskusija rezultata	124
4.4 Primena Rankine-ovog ciklusa na energetska optimizaciju procesa.....	129
5. Zaključak.....	131
Literatura.....	134

Spisak Slika

POGLAVLJE 2

- Slika 2.1 Šematski prikaz rafinerijskog kompleksa
- Slika 2.2 Šematski prikaz reakcije dehidrogenovanja alkilcikloheksana
- Slika 2.3 Šematski prikaz reakcije hidroizomerizacije alkilciklopentana
- Slika 2.4 Šematski prikaz reakcije izomerizacije normalnih parafina
- Slika 2.5 Šematski prikaz reakcije: a) hidrokrekovanja i b) hidrogenolize normalnih parafina
- Slika 2.6 Šematski prikaz reakcije dehidrociklizacije normalnih parafina u: a) alkilciklopentan, b) alkilcikloheksan
- Slika 2.7 Istraživački oktanski broj u zavisnosti od broja C-atoma za normalne parafine, smeše parafina i aromate
- Slika 2.8 Mills-ov šematski prikaz reakcionog mehanizma
- Slika 2.9 Marin-ov šematski prikaz reakcionog mehanizma
- Slika 2.10 Ramage-ov šematski prikaz reakcionog mehanizma
- Slika 2.11 Raspodela ravnotežne koncentracije parafina sa sedam C-atoma
- Slika 2.12 Uticaj pritiska i temperature na raspodelu ravnotežnih koncentracija naftena i aromata sa šest i sedam C-atoma
- Slika 2.13 Uticaj parcijalnog pritiska vodonika na ravnotežnu koncentraciju ugljovodonika
- Slika 2.14 Ravnotežne koncentracije aromata u funkciji temperature pri parcijalnom pritisku vodonika od 10 bar-a
- Slika 2.15 Uporedni prikaz relativnih brzina reakcija
- Slika 2.16 Uporedni prikaz stabilnosti mono- i bimetalnog katalizatora
- Slika 2.17 Hidrogenoliza heksana u prisustvu mono- i bimetalnog katalizatora
- Slika 2.18 Elementarne reakcije parafina na površini katalizatora
- Slika 2.19 Promena ulazne temperature u reaktore u funkciji vremena za SR proces
- Slika 2.20 Promena prinosa reformata tokom proizvodnog ciklusa
- Slika 2.21 Promena istraživačkog oktanskog broja sa promenim ulazne temperature reaktora za konstantnu aktivnost
- Slika 2.22 Uticaj zapreminske brzine reakcione smeše na vrednosti ulaznih temperatura u reaktoru

Slika 2.23 Stabilnost katalizatora u funkciji odnosa molski udela vodonika i ugljovodonika (H_2/HC) [7]

Slika 2.24 Uticaj pritiska i sastava šarže na prinos reformata

Slika 2.25 Konfiguracija procesa katalitičkog reforminga benzina: a) Položaj reaktora i procesne peći; b) promena temperature duž reaktora; c) promena sastava (parafina / naftena / aromata) duž reaktora

Slika 2.26 Semi-regenerativan proces katalitičkog reforminga benzina

Slika 2.27 Ciklično-regenerativni proces katalitičkog reforminga benzina

Slika 2.28 UOP kontinualno-regenerativni proces

Slika 2.29 Axens kontinualno-regenerativni proces

Slika 2.30 Promena prinosa aromata u reformatu u zavisnosti od vrste šarže

Slika 2.31 Sadržaj olefina u reformatu u funkciji parcijalnog pritiska vodonika

Slika 2.32 Sadržaj bezena u reformatu u zavisnosti od operativnog pritiska i istraživačkog oktanskog broja (IOB)

POGLAVLJE 3

Slika 3.1 Struktura rafinerijskog kompleksa

Slika 3.2 Šematski prikaz aktivnosti tokom razvoj modela

Slika 3.3 Šematski prikaz osnovnih komponenata modela katalitičkog reforminga benzina

Slika 3.4 Šematski prikaz cevnih reaktora: a) aksijalni; b) radijalni

Slika 3.5 Šematski prikaz semi-regenerativnog procesa i mernih mesta (sa x su označena obrađena merna mesta prema vrsti merenja)

Slika 3.6 Temperaturni profil u odnosu na maseni udeo katalizatora

Slika 3.7 Koncentracioni profil glavnih komponenata u odnosu na maseni udeo katalizatora

Slika 3.8 Promena prinosa reformata i istraživačkog oktanskog broja u odnosu na maseni udeo katalizatora

Slika 3.9 Osetljivost masenog prinosa reformata od ulazne temperature u reaktor

Slika 3.10 Osetljivost masenog prinosa vodonika od ulazne temperature u reaktor

Slika 3.11 Osetljivost masenog prinosa produkata krekovanja na promenu ulazne temperature u reaktor

Slika 3.12 Osetljivost istraživačkog oktanskog broja (IOB) na promenu ulazne temperature u reaktor

Slika 3.13 Osetljivost masnog prinosa reformata od odnosa molskih udela vodonika i ugljovodonika

Slika 3.14 Osetljivost masnog prinosa vodonika od odnosa molskih udela vodonika i ugljovodonika

Slika 3.15 Osetljivost masnog prinosa produkata krekovanja od odnosa molskih udela vodonika i ugljovodonika

Slika 3.16 Osetljivost istraživačkog oktanskog broja od odnosa molskih udela vodonika i ugljovodonika

POGLAVLJE 4

Slika 4.1 Šematski prikaz kontinualno-regenerativnog procesa katalitičkog reforminga benzina

Slika 4.2 Šematski prikaz reaktora sa pokretnim slojem

Slika 4.3 Grafički prikaz formiranja koksa sa vremenom

Slika 4.4 Algoritam za proračun reaktora sa pokretnim slojem

Slika 4.5 Šematski prikaz sistema za proizvodnju električne energije

Slika 4.6 Šematski prikaz izotermnog separatora

Slika 4.7 Algoritam za proračun kontinualno-regenerativnog procesa

Slika 4.8 Uprošćeni prikaz optimizacije procesa primenom modularnog metoda

Slika 4.9 Algoritam za energetska optimizaciju kontinualno-regenerativnog procesa

Slika 4.10 Raspodela koksa u aksijalnom i radijalnom pravcu za sistem reaktora: a) prvi reaktor; b) drugi reaktor; c) treći reaktor

Slika 4.11 Šematski prikaz kolone za stabilizaciju benzina

Slika 4.12 Šematski prikaz kolone za stabilizaciju benzina sa Rankine-ovom ciklusom

Spisak Tabela

POGLAVLJE 1

Tabela 1.1 Glavni zagađivači vazduha i njihovi izvori u rafinerijama nafte

Tabela 1.2 Energetski izvori u procesu katalitičkog reforminga benzina

Tabela 1.3 Emisija gasova generisanih u procesu katalitičkog reforminga benzina

POGLAVLJE 2

Tabela 2.1 Osnovne specifikacije EURO 4 i EURO 5

Tabela 2.2 Tipovi šarže - opšte karakteristike

Tabela 2.3 Istraživački i motorni oktanski broj komponenata od sedam C-atoma

Tabela 2.4 Termodinamički podaci za reakcije katalitičkog reforminga benzina

Tabela 2.5 Udeo sekundarnog metala u bimetalnom katalizatoru

Tabela 2.6 Reakcioni mehanizam na katalizatoru

Tabela 2.7 Tipičan proizvod dobijen iz parafinske šarže

Tabela 2.8 Radni uslovi za komercijalne procese proizvodnje benzina

Tabela 2.9 Operativne i ekonomske karakteristike semi-regenerativnog procesa

Tabela 2.10 Operativne i ekonomske karakteristike kontinualno-regenerativnog procesa

POGLAVLJE 3

Tabela 3.1 Sastav šarže (mol%) dat u „PIONA“ formatu

Tabela 3.2 Sastav šarže prikazan pseudo-komponentama

Tabela 3.3 Broj jedinjenja grupisanih u pseudo-komponentu

Tabela 3.4 Vrednosti termofizičkih veličina jedinjenja i pseudo-komponentata

Tabela 3.5 Vrednosti parametara u Chao-Seader-ovom modelu

Tabela 3.6 Uporedni prikaz eksperimentalnih i izračunatih vrednosti sastava parne faze

Tabela 3.7 Uporedni prikaz eksperimentalnih i izračunatih vrednosti sastava tečne faze

Tabela 3.8 Kinetička šema procesa katalitičkog reforminga benzina

Tabela 3.9 Konstante hemijske ravnoteže

Tabela 3.10 Uporedni prikaz eksperimentalno određenih vrednosti energija aktivacije (E_A)

Tabela 3.11 Brzine reakcija za proces katalitičkog reforminga benzina

Tabela 3.12 Sastav šarže izražen u zapreminskim udelima

Tabela 3.13 Eksperimentalne vrednosti pritiska i temperature

Tabela 3.14 Granične vrednosti parametara

Tabela 3.15 Vrednosti parametara modela

Tabela 3.16 Eksperimentalne i izračunate vrednosti sastava reformata u mol%

Tabela 3.17 Eksperimentalne i izračunate vrednosti sastava recikl gasa u mol %

Tabela 3.18 Eksperimentalne i izračunate vrednosti promene temperature u reaktorima

POGLAVLJE 4

Tabela 4.1 Radni parametri kontinualno-regenerativnog procesa

Tabela 4.2 Molski udeli komponenata u šarži

Tabela 4.3 Vrednosti operativnih indeksa dobijenih modelom i eksperimentom

Tabela 4.4 Vrednosti procesnih promenljivih za osnovni i optimizovani slučaj

Tabela 4.5 Opseg optimizacije radnih uslova

1. Uvod

Usled rasta industrijskog sektora u svetu, u poslednjih nekoliko decenija prisutan je i stalni trend porasta potreba za energijom. Skoro trećina svetske potrošnje energije, ali i 36% emisije ugljen-dioksida pripisuje se prerađivačkoj industriji [1]. Industrije za proizvodnju i preradu osnovnih materijala: hemijska, petrohemijska, industrija gvožđa i čelika, kao i drugih metala i minerala, učestvuju sa oko dve trećine u ukupnoj potrošnji energije. Ukupna industrijska potrošnja energije porasla je za 61% u periodu od 1971. do 2004. godine, sa značajnim rastom potreba za energijom u zemljama u razvoju, kao i konstantnim, ali značajnim energetske zahtevima razvijenih zemalja [1].

Takođe, uzrok oko 90% direktne ili indirektno emisije gasova, koji stvaraju efekat staklene bašte vezan je za procese sagorevanja fosilnih goriva [1]. Klimatske promene koje se dešavaju predstavljaju najveću ekološku, socijalnu i ekonomsku pretnju sa kojom se planeta suočava. Mnoge kompanije, razvojem strategija za smanjivanje emisije gasova, traže načine za uticaj na klimatske promene. Evropska komisija je 2009. godine objavila svoje predloge mera za njihovo ublažavanje [2], s ciljem smanjenja emisije ugljen-dioksida. Ceo paket mera sastavljen je od nekoliko predloga, pri čemu jedan od ključnih predloga razmatra uvođenje takse za emitovanje ugljen-dioksida. Procenjuje se da će implementacijom ovih mera količina gasova koji uzrokuju efekat staklene bašte, biti smanjen za 20% do 2020. godine [2].

Hemijska, petrohemijska i naftna industrija su najveći potrošači energije, pri čemu se procenjuje da su ove industrijske grane odgovorne za 30% ukupne industrijske potrošnje energije i 16% direktne emisije ugljen-dioksida [1]. Na primer, prema podacima američke agenciji za energiju (DOE), rafinerije nafte u Sjedinjenim Američkim Državama emituju više od 250 miliona tona ugljen-dioksida u atmosferu i zajedno sa hemijskim postrojenjima obrazuju drugi po veličini stalan izvor gasova, koji uzrokuju efekat staklene bašte [3].

U izveštaju međunarodne agencije za energiju (IEA) prezentovana je studija koja pokazuje da je u zemljama članicama organizacije za ekonomsku saradnju i razvoj (OECD) moguće smanjiti industrijske potrebe energije za oko 25 do 37 EJ za godinu dana na osnovu sadašnje tehnologije i najboljeg rukovođenja procesima [1]. Ovo je ekvivalentno vrednosti od 600 do 900 miliona tona goriva, što predstavlja potrošnju goriva u Evropi tokom 2007. godine [1]. Takođe, u izveštaju je navedeno da je ukupni svetski potencijal uštede energije

oko 1.9 do 3.2 GJ po godini, što predstavlja smanjenje 7 do 12% današnje globalne emisije ugljen-dioksida [1].

Rafinerije nafte pripadaju važnoj strateškoj industriji, u kojoj se sirova nafta prevodi u različite proizvode. Pored toga što su veliki potrošači energije, rafinerijski kompleksi su takođe i veliki emiteri štetnih gasova i otpadnih voda. Usled značajne emisije gasova i otpadnih voda iz skladišta i procesa, zaštita životne sredine postala je važan faktor u operativnim strategijama ovih sistema [4]. Tip i količina rafinerijskih emisija u okolinu su dobro poznati podaci, to su oksidi ugljenika, azota i sumpora (uglavnom nastali u procesima sagorevanja), kao i isparljive organske komponente [4]. Takođe, količina vode koja se upotrebljava u rafinerijskim procesima je izuzetno velika, s obzirom na to da se koristi kao procesni i rashladni fluid, što dovodi do značajne kontaminacije vode organskim materijama. Na svakih milion tona prerađene nafte, rafinerije emituju od 20 000 – 820 000 tona ugljen-dioksida, 60 – 700 tona azotnih oksida, 30 – 6 000 tona sumpornih oksida i 50 – 6 000 tona isparljivih organskih komponenata [5]. Pored navedenog, rafinerije emituju od 0.1 do 5 miliona tona otpadne vode i 10 – 2 000 tona čvrstog otpada na svakih milion tona prerađene nafte [5].

Rafinerijski procesi zahtevaju veliku količinu energije, tako da redukovanje potrošnje energije prestavlja veliki izazov. U tipičnoj rafineriji više od 60% gasova koji se emituju potiče od nekog od procesa za proizvodnju energije, kao što su procesi u gasnim turbinama, bojlerima, procesnim pećima, itd. [5]. Procesi katalitičkog krekovanja i uklanjanja sumpora, kao i procesi spaljivanja gasova na baklji, takođe u znatnoj meri doprinose emisiji gasova [5]. U Tabeli 1.1 prikazani su tipični izvori gasova koje emituju rafinerije nafte.

Od prve naftne krize 1973. godine, rafinerije nafte su sprovele značajne mere u cilju poboljšanja energetske efikasnosti. Uprkos uvedenim merama konzervacije energije, s obzirom na strožije specifikacije proizvoda, kao i zbog promene težišta proizvodnje sa teških lož ulja na transportna goriva, energetske zahtevi procesa su rasli.

Iz navedenih činjenica može se zaključiti da je glavni uzrok emisije gasova generisanje energije neophodne za odvijanje procesa. Da bi se smanjila štetna emisija iz rafinerija nafte ocenjeno je da je neophodno povećanje energetske efikasnosti procesa. Efikasnost može biti povećana na dva načina [1]:

- a) povećanjem energetske efikasnosti različitih delova procesa i aparata,
- b) poboljšanjem energetske integracije u rafineriji.

Povećanje energetske efikasnosti procesa i aparata donosi finansijske uštede, a takođe pozitivno utiče na energetska sigurnost i zaštitu životne sredine i pomaže da se postigne održivi ekonomski razvoj.

Tabela 1.1 Glavni zagađivači vazduha i njihovi izvori u rafinerijama nafte [4,5]

Gas	Izvor
Ugljen-dioksid	Procesne peći, bojleri, gasne turbine Regenerator u procesu katalitičkog krekinga Baklje Insineratori
Ugljen-monoksid	Procesne peći i bojleri Regenerator u procesu katalitičkog krekinga Proces uklanjanja sumpora Baklje Insineratori
Oksidi azota	Procesne peći, bojleri, gasne turbine Regenerator u procesu katalitičkog krekinga Proces kalcinacije koksa Insineratori Baklja
Oksidi sumpora	Procesne peći, bojleri, gasne turbine Regenerator u procesu katalitičkog krekinga Proces kalcinacije koksa Proces uklanjanja sumpora Baklje Insineratori
Isparljive organske materije	Rezervoari Sistemi za separaciju gasne faze Separacioni sistemi voda/ulje Emisija iz ventila, spojeva itd. Mesta ispuštanja ("vent"-ovi) Baklje

U ovoj doktorskoj disertaciji posebna pažnja posvećena je povećanju energetske efikasnosti procesa katalitičkog reforminga benzina. Optimizacija energetske potrošnje različitih procesa, a samim tim i redukovanje emisije gasova u atmosferu, neophodan je uslov za povećanje efikasnosti procesa. Sve veća konkurencija, zatim strožije regulative vezane za sigurnost procesa i zaštitu životne sredine, kao i ubrzana promena ekonomskih uslova, uslovljavaju da zahtevi koji procesna postrojenja treba da zadovolje, postaju sve kompleksniji i teži. Da bi se našli optimalni procesni uslovi, koji zadovoljavaju sve zahteve koji se nameću,

potrebno je imati metode koje bi, uz minimalne troškove i minimalan vremenski period, doveli do optimalnog rešenja. U današnje vreme matematički modeli zbog malih troškova i kratkog vremenskog perioda koji je potreban za pronalaženje optimalnih rešenja, postaju sve prihvaćeniji alati za optimizaciju postojećih postrojenja i razvoj novih.

Matematičko modelovanje je jedna od najzahtevnijih oblasti u inženjerstvu i primenjenoj nauci. Glavni zahtevi koji se postavljaju pred matematički model su: da što verodostojnije opiše određeni proces; da u isto vreme objasni ponašanje modelovanog sistema i da predvidi odgovor sistema na određene promene procesnih parametara, kao i da zajedno sa odgovarajućom optimizacionom metodom, omogući određivanje optimalnih procesnih parametara.

U ovoj doktorskoj tezi razvijen je model za sistem katalitičkog reforminga benzina („CNR – Catalytic Naphtha Reforming“), kao i metoda za njegovu optimizaciju u cilju povećanja energetske efikasnosti procesa. Proces katalitičkog reforminga benzina zauzima značajno mesto u oblasti prerade nafte i zbog svoje složenosti predstavlja interesantnu oblast za istraživanja vezana za razvoj adekvatnog matematičkog modela kojim bi proces bio dobro opisan, ali i metode za dalju optimizaciju procesa. U procesu katalitičkog reforminga benzina kao posledica velikog broja stepena slobode ovog sistema, moguće je imati više alternativnih operativnih uslova, što daje velike mogućnosti za optimizaciju procesa i nalaženje najboljeg rešenja. Takođe, u procesu katalitičkog reforminga benzina postoji zahtev za dovođenje velike količine energije, a kao posledica javlja se i značajna emisija gasova.

U Tabeli 1.2 dat je uporedni prikaz potrebne količine energije, kao i broja i količine pomoćnih procesnih struja potrebnih za rafinerijske procese katalitičkog reforminga benzina.

Tabela 1.2 Energetski izvori u procesu katalitičkog reforminga benzina [5]

	Reforming	Semi-regenerativni proces	Kontinualno-regenerativni proces
Električna energija, kWh Specifična potrošnja el. energije (kWh/t)	- 25 – 50 ¹	246 ² 55	6142 ² -
Potrošeno gorivo, GJ Specifična potrošnja goriva (MJ/t)	- 1400 – 2900 ¹	185 ² 71.5 t/kt	232 ²
Para visokog pritiska, kg/t	50 – 90 ¹	64 - 90	97
Voda za bojler, kg/t		170	22

¹ Opseg se odnosi na sve tipove procesa katalitičkog reforminga benzina

² Vrednosti u tabeli se odnose na kapacitet od 2351 t/dan

U Tabeli 1.3 prikazan je primer emisije gasova iz dve rafinerije nafte.

Tabela 1.3 Emisija gasova generisanih u procesu katalitičkog reforminga benzina [5]

	Potrošnja goriva (GWh/god)	Kapacitet postrojenja (t nafte/god)	Jedinice	SO₂	NO_x	CO	CO₂
Platformer Mider	753.74	1,000,000	mg/m ³	35	100	100	5
			t/god	24.1	68.7	68.7	3.4
			kg/t	0.024	0.069	0.069	0.003
Platformer OMV	494.1	728,000	mg/m ³	18	170	5	1
			t/god	8.8	83	2.4	0.5
			kg/t	0.012	0.114	0.003	0.001

2. Proces katalitičkog reforminga benzina

U Evropskoj uniji jako su pooštrene specifikacije kvaliteta motornih benzina u poslednjih 30 godina, pre svega uvođenjem standarda EURO 6 za motorni benzin, ali u bliskoj budućnosti očekuju se dodatne promene. Pooštavanje zahteva za kvalitetom motornih benzina ogleda se u činjenici da je u većini zemalja benzin sa tetraetil-olovom zamenjen bezolovnim benzinom, zatim je postepeno smanjivan dozvoljeni sadržaj sumpora u benzinu (Tabela 2.1), uvedene su regulative vezane za napon pare benzina, kao i temperature kondenzacije. U Tabeli 2.1 prikazane su glavne specifikacije kvaliteta EURO 4 i EURO 5 benzina, definisane od strane Evropske komisije.

Tabela 2.1 Osnovne specifikacije EURO 4 i EURO 5[2]

Karakteristike	EURO 4 (2005)	EURO 5 (2009)
RVP ¹ (kPa) max	70	70
Benzen (% vol max)	1	1
Aromati (% vol max)	35	35
Olefini (% vol max)	18	18
Kiseonik (% mas max)	2.7	2.7
Sumpor (ppm max)	50	10
Olovo (g/l)	0	0

¹RVP – napon pare smeše (po Reid-u).

Pri analizi kvaliteta benzina, u stručnoj javnosti vode se diskusije sa namerom da se uvedu još strožije specifikacije benzina kojima će biti definisan EURO 6 benzin [6]. Jedna od novih specifikacija regulisaće smanjenje maksimalno dozvoljenog sadržaja sumpora, dok su ostale specifikacije još uvek u fazi pripreme i razmatranja [6]. S obzirom na to da se proizvod katalitičkog reforminga benzina upotrebljava kao jedna od glavnih komponenata za dobijanje motornih benzina, promene u specifikacijama motornih benzina u velikoj meri utiču na proces katalitičkog reforminga benzina. Takođe, u današnje vreme na proces katalitičkog reforminga benzina veliki uticaj imaju i sve strožije regulative koje nameću očuvanje životne sredine, kao i sve zahtevnije administrativne specifikacije motornih benzina u pogledu njegovog kvaliteta [2]. U cilju zadovoljavanja kriterijuma, proces u postrojenjima za katalitički reforming benzina vodi se ka dobijanju produkata koji sadrže manju količinu benzena, a veći sadržaj vodonika i ostalih ugljovodonika sa više od šest C-atoma.

Za izvođenje procesa katalitičkog reforminga benzina potrebna je velika količina energije, tako da je u cilju smanjenja emisije gasova potrebno da proces u svakom trenutku radi pod optimalnim radnim uslovima. Izvesno je da će proces katalitičkog reforminga benzina biti integralni deo rafinerijske prerade nafte još 20-30 godina [7], tako da budućnost katalitičkog reforminga benzina pripada procesima sa visoko selektivnim katalizatorima, koji omogućavaju maksimalnu proizvodnju vodonika i funkcionisanje sistema na niskim operativnim pritiscima [8].

U ovom delu doktorske teze date su osnovne karakteristike procesa katalitičkog reforminga benzina. Posebna pažnja je posvećena hemizmu procesa, termodinamičkim osobinama reakcija, katalizatoru i njegovom uticaju na odvijanje reakcija. Takođe, razmatrane su i karakteristike različitih tehnologija, kako sa operativnog, tako i sa ekonomskog stanovišta.

2.1 Karakteristike procesa katalitičkog reforminga benzina

Proces katalitičkog reforminga benzina je jedan od osnovnih procesa prerade nafte, koji ima široku primenu u rafinerijskim i petrohemijskim kompleksima.

Šematski prikaz rafinerijskog kompleksa prikazan je na Slici 2.1. Proces katalitičkog reforminga je projektovan sa ciljem da se proizvode što veća količina aromatskih jedinjenja, koja u svojoj strukturi imaju šest do deset C-atoma.

U procesu katalitičkog reforminga benzina, laki destilat nafte se dovodi u kontakt sa platinijumskim (Pt) katalizatorom, na povišenoj temperaturi i pri parcijalnom pritisku vodonika koji se u zavisnosti od tehnologije kreće u opsegu od 345 do 3450 kPa [7,8]. Na ovim procesnim uslovima nisko oktanski benzin se različitim reakcijama prevodi u visoko-oktanski benzin bogat aromatima, koji se češće naziva reformat.

Kao sporedni proizvodi nastaju vodonik, laki ugljovodonični gasovi (CH_4 , C_2H_6) i tečni naftni gas (TNG). Aromati dobijeni u procesu katalitičkog reforminga benzina, posle separacije od ostatka reformata, nalaze primenu u petrohemijskoj industriji [9].

Prvi proces koji je komercijalno upotrebljen za prevođenje nisko oktanskog benzina u visoko oktanski, je proces termičkog reforminga benzina [8]. Za ovaj proces karakteristične su reakcije krekovanja, preko kojih se uklanjaju nisko oktanske komponente prisutne u šarži. Mana procesa termičkog reforminga ogleda se u velikom utrošku energije i relativno malom procentu šarže koja je prevedena u visoko oktanski proizvod (reformat) [8].

Upotreba katalizatora u procesu reforminga benzina [10], donela je veliki napredak u odnosu na termički proces reforminga, tako da je tehnologija termičkog reforminga vrlo brzo izašla iz komercijalne upotrebe. Prvi tip katalizatora korišćen kod procesa katalitičkog reforminga benzina sastojao se od MoO_3 i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11]. MoO_3 katalizator imao je veoma loše karakteristike, odnosno dolazilo je do vrlo brze deaktivacije usled stvaranja koksa, što je dovelo do razvoja savremenije generacije katalizatora u kojoj je MoO_3 zamenjen platinom. Uvođenje platinijumskog katalizatora dovelo je do revolucije u procesu katalitičkog reforminga benzina, dovodeći ga na jednu od ključnih pozicija koju danas zauzima u procesu prerade nafte.

Prvo postrojenje za katalitički reforming benzina sa $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ kao katalizatorom projektovano je kao semi-regenerativno postrojenje (SR) [12]. Za semi-regenerativne procese karakteristično je da se sastoje od niza serijski povezanih adijabatskih reaktora sa nepokretnim slojem katalizatora između kojih su postavljene procesne peći u kojima se zagreva reakciona smeša. Uloga platine u procesu je da katalizuje reakcije preko metalnih aktivnih centara, dok je uloga hlorisanog aluminijum-oksida da katalizuje reakcije upotrebom kiselih aktivnih centra [13]. Semi-regenerativni proces unapređen je uvođenjem bimetalnog katalizatora, što je dovelo do značajnog smanjenja radnog pritiska. U zavisnosti od vrste šarže kao i od specifikacije proizvoda, radni pritisak se kreće u opsegu između 1380 i 3450 kPa [8,9]. Relativno visok radni pritisak u semi-regenerativnim procesima neophodan je da bi se smanjila brzina deaktivacije katalizatora. Deaktivacija katalizatora usled formiranja koksa, koji blokira aktivne centre uvodi ograničenja u proces katalitičkog reforminga benzina [9], koja se pre svega odnose na kvalitet proizvoda, vremenski period rada procesa i konfiguraciju sistema. Kako bi se prevazišla ograničenja koja nameće deaktivacija katalizatora u procesu katalitičkog reforminga benzina, razvijen je ciklično-regenerativni proces (CR).

Ciklično-regenerativni proces kao i semi-regenerativni proces koristi reaktore sa nepokretnim slojem, ali za njega je karakteristično da svaki od reaktora može biti isključen iz procesa radi regeneracije katalizatora [14]. Nakon regeneracije katalizatora reaktor se ponovo

uključuje u proces. Ciklično-regenerativni proces omogućava kontinualan rad sistema i relativno niske operativne pritiske. Drugi pristup koji je omogućio da se prevaziđu navedena ograničenja, donela je tehnologija kontinualne regeneracije katalizatora.

U kontinualno-regenerativnom (CCR) procesu katalizator se kontinualno uklanja iz poslednjeg reaktora, nakon čega se regeneriše u kontrolisanoj atmosferi i zatim vraća u prvi reaktor [14]. Kontinualno-regenerativni proces omogućava veoma niske pritiske i visoke oktanske brojeve. Princip kontinualno-regenerativnog procesa je uspešno primenjen u hemijskoj i petrohemijskoj industriji, tako da je više od 95% novoizgrađenih postrojenja ovog tipa [8]. Veliki broj semi-regenerativnih postrojenja je rekonstruisan u kontinualno-regenerativne procese [8].

2.2 Hemizam procesa katalitičkog reforminga benzina

Jedinjenja koja se nalaze u reakcionoj smeši procesa katalitičkog reforminga benzina su parafini, olefini, nafteni i aromati. U Tabeli 2.2 prikazane su osnovne karakteristike dva značajno različita tipa šarže: (i) bogate parafinima – parafinska šarža i (ii) bogate naftenima – naftenska šarža.

Tabela 2.2 Tipovi šarže - opšte karakteristike [7]

	Parafinska šarža	Naftenska šarža
IOB (istraživački oktanski broj)	50	66
Parafini/Nafteni/Aromati (% vol)	66.8/21.8/11.4	29.3/61.85/8.85
Nafteni + Aromati (% vol)	44.6	79.55
Srednja molarna masa	114	119
Sumpor (ppm)	500	350

Proces katalitičkog reforminga benzina karakterišu dva osnovna režima rada: (i) proizvodnja benzena, toluena i ksilena (BTX) za petrohemijsku industriju, i (ii) proizvodnja visoko-oktanskog benzina za proizvodnju motornih goriva [7].

Uloga procesa katalitičkog reforminga benzina u režimu proizvodnje benzena, toluena i ksilena je da u što većoj meri omogući prevođenje parafina i naftena u benzen, toluen i ksilen uz minimalnu proizvodnju lakih ugljovodoničnih gasova. U ovom slučaju prinos se računa kao udeo šarže konvertovan u benzen, toluen i ksilen. Uloga procesa katalitičkog reforminga je povećavanje oktanskog broja benzina procesom aromatizacije parafina ili njihovom izomerizacijom u jedinjenja većeg oktanskog broja uz minimalnu proizvodnju ugljovodonika sa manje od pet C-atoma. U procesu katalitičkog reforminga benzina

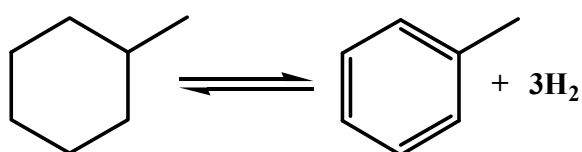
proizvodi se velika količina vodonika, koji je s obzirom na njegovu primenu u procesima hidrodesulfurizacije i hidrokrekovanje vakuum gasnih ulja, veoma vredan proizvod.

Za bilo koji od dva režima rada karakteristične reakcije koje se odvijaju u procesu katalitičkog reforminga benzina su:

- a) Dehidrogenovanje,
- b) Izomerizacija,
- c) Dehidrociklizacija,
- d) Hidrogenoliza i hidrokrekovanje.

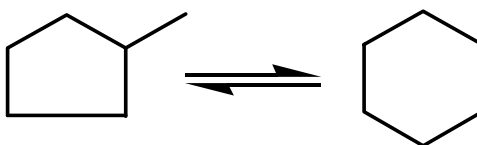
2.2.1 Reakcije naftena

U reakcionoj smeši nafteni su prisutni u obliku alkilciklopentana i alkilcikloheksana. Alkilcikloheksani direktno podležu reakcijama dehidrogenovanja (Slika 2.2), pri čemu nastaju aromati i vodonik.



Slika 2.2 Šematski prikaz reakcije dehidrogenovanja alkilcikloheksana

Alkilciklopentani podležu reakcijama hidroizomerizacije (Slika 2.3), pri čemu nastaju alkilcikloheksani, koji ubrzo nakon formiranja podležu reakcijama dehidrogenovanja.



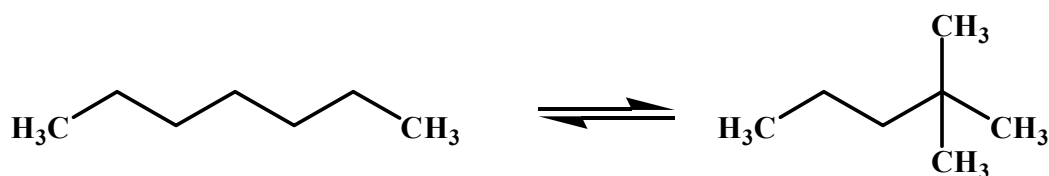
Slika 2. 3 Šematski prikaz reakcije hidroizomerizacije alkilciklopentana

Takođe, alkilciklopentani i alkilcikloheksani u zanemarljivom iznosu podležu i reakcijama hidrogenolize i hidrokrekovanja.

2.2.2 Reakcije parafina

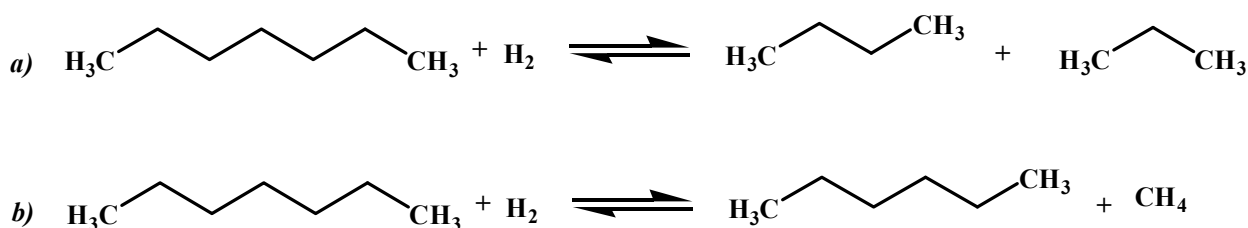
Reakcije parafina, naročito reakcije lakših parafina, usled relativne hemijske inertnosti ovih jedinjenja spadaju u najsporije reakcije [13], koje se odvijaju u procesu katalitičkog reforminga benzina. S obzirom da normalni parafini imaju male vrednosti oktanskog broja, selektivno konvertovanje parafina u aromate i izoparafine je od primarne važnosti za dobijanje visoko oktanskog proizvoda. Parafini podležu reakcijama izomerizacije, dehidrociklizacije, hidrokrekinga i hidrogenolize.

Reakcijom izomerizacije normalnih parafina (Slika 2.4) nastaju izoparafini koji imaju višu vrednost oktanskog broja nego normalni parafini čijom su izomerizacijom nastali.



Slika 2. 4 Šematski prikaz reakcije izomerizacije normalnih parafina

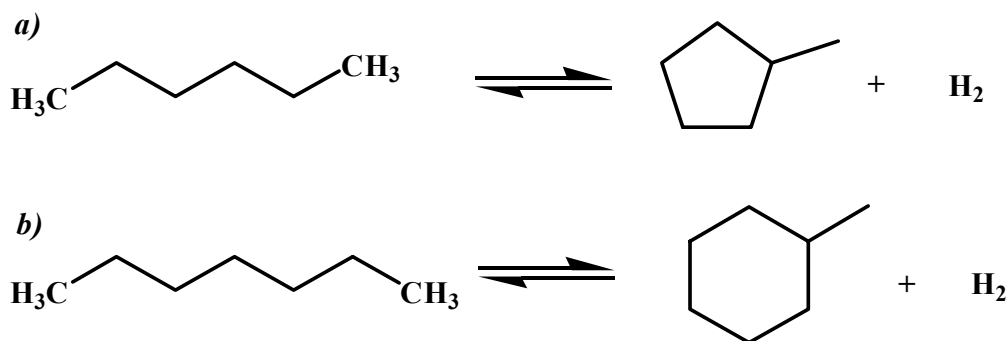
Reakcijom hidrokrekovanja i hidrogenolize (Slika 2.5) dolazi do kidanja parafinskih lanca, pri čemu nastaju lakši parafini. Ovim reakcijama se takođe poboljšava oktanski broj proizvoda.



Slika 2. 5 Šematski prikaz reakcije: a) hidrokrekovanja i b) hidrogenolize normalnih parafina

U reakcijama dehidrociklizacije nastaju nafteni sa pet ili šest C-atoma (Slika 2.6). Veliki broj autora [13,15,16] smatra da se ova reakcija odvija u dva stupnja. U prvom stupnju na metalnim aktivnim centrima katalizatora odvija se reakcija dehidrogenovanja parafina u odgovarajući olefin, a nakon toga nastali olefini podležu reakciji ciklizacije koja je katalizovana kiselim aktivnim centrima.

U ovom procesu odvijanje određenih vrsta reakcija poželjnije je u odnosu na druge. Određivanje poželjnijih vrsta reakcija može se izvršiti razmatranjem istraživačkog oktanskog broja (IOB) i motornog oktanskog broja (MOB) proizvoda, koji se međusobno razlikuju prema metodi određivanja. Istraživački oktanski broj prikazuje osobine motora na niskom broju obrtaja [17], dok motorni oktanski broj prikazuje osobine motora na visokom broju obrtaja [18].



Slika 2.6 Šematski prikaz reakcije dehidrociklizacije normalnih parafina u: a) alkilciklopentan, b) alkilcikloheksan

U Tabeli 2.3 prikazani su istraživački oktanski broj i motorni oktanski broj za ugljovodonike za sedam C-atoma. Iz tabele se vidi da samo aromati i jako razgranati olefini i parafini imaju oktanske brojeve (IOB 95, MOB 85) koji odgovaraju potrebnim specifikacijama motornih benzina [2]. Slabo razgranati parafini i nafteni imaju vrednosti koje su isuviše niske.

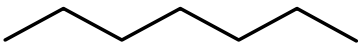
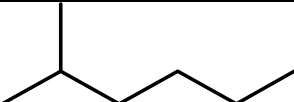
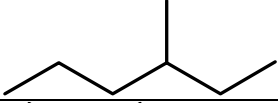
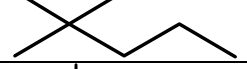
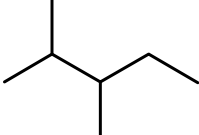
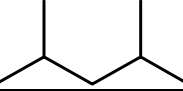

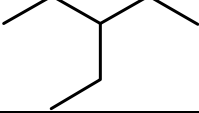
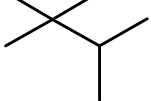
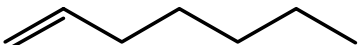
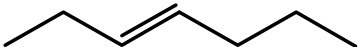
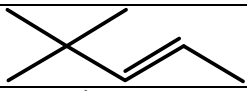
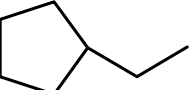
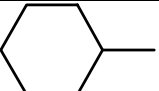
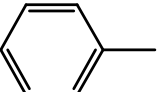
Istraživački oktanski broj normalnih parafina, kao i smeše parafina koja se nalazi u ravnoteži na 755 K, za različite brojeve C-atoma prikazan je na Slici 2.7. Sa slike 2.7 se vidi da istraživački oktanski broj u slučaju normalnih parafina i smeše normalnih i izo- parafina opada sa povećanjem broja C-atoma. Samo smeše parafina sa četiri i pet C-atoma daju odgovarajuću vrednosti istraživačkog oktanskog broja. Vrednost istraživačkog oktanskog broj aromata je uvek iznad zahtevane bez obzira na broj C-atoma.

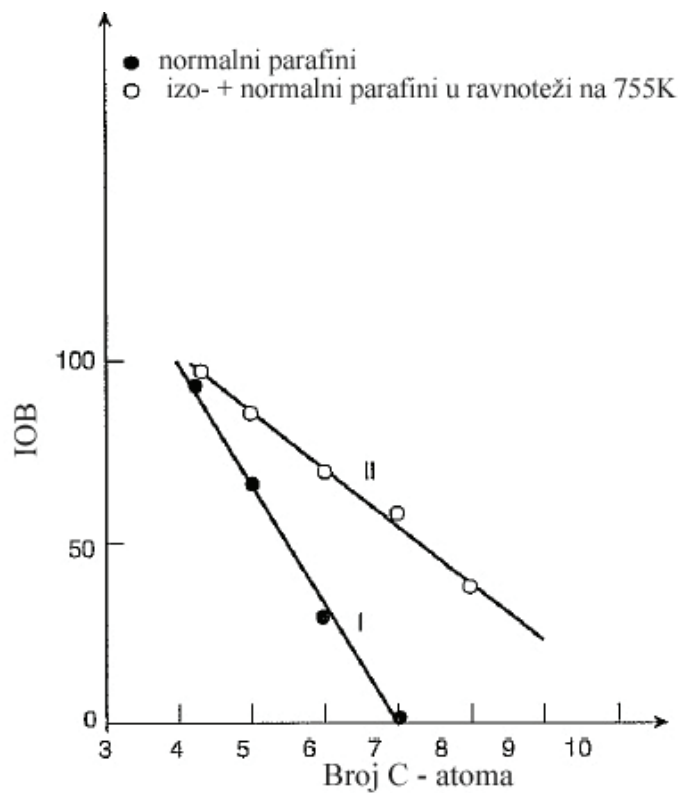
2.3 Reakcioni mehanizam

S obzirom na kompleksnost procesa, u literaturi postoji velika razlika u pogledu definisanja opšteg reakcionog mehanizma procesa katalitičkog reforminga benzina. Mills i saradnici [11] dali su pojednostavljen, ali veoma koristan prikaz reakcionog mehanizma (Slika 2.8). Marin i saradnici [19] prezentovali su detaljan reakcioni mehanizam, kojim su

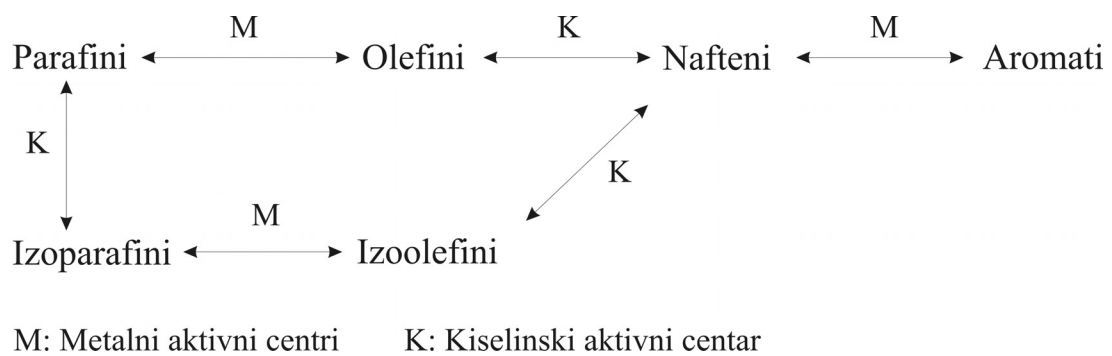
obuhvatili skoro sve reakcije koje se odvijaju u procesu katalitičkog reforminga benzina (Slika 2.9). Ramage i saradnici [20,21] prikazali su reakcionu šemu (Slika 2.10) koja je uspostavljena razmatranjem velikog broja eksperimenata izvedenih u pilot postrojenju.

Tabela 2.3 Istraživački i motorni oktanski broj komponenata od sedam C-atoma [7]

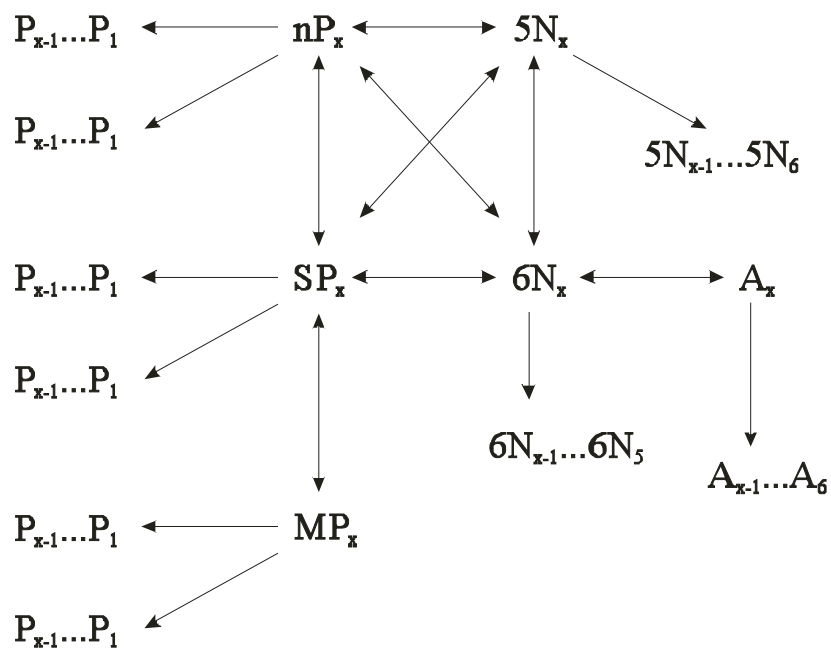
	Jedinjenja	Istraživački oktanski broj	Motorni oktanski broj
Parafin C_7H_{16}		0	0
		42	-
		56	46
		89	
		91	88
		83	-
		83	-
		65	69
		112	101
Olefini C_7H_{14}		54	-
		94	-
		105	-
Nafteni C_7H_{14}		-	41
		75	71
Aromati $C_6H_5-CH_3$		120	104



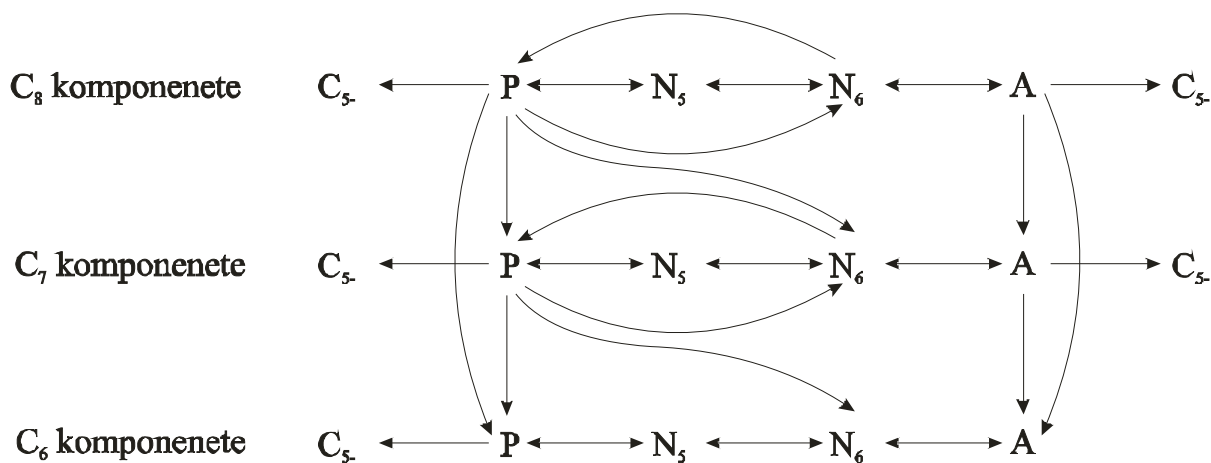
Slika 2.7 Istraživački oktanski broj u zavisnosti od broja C-atoma za normalne parafine, smeše parafina i aromate [7]



Slika 2.8 Mills-ov šematski prikaz reakcionog mehanizma [11]



Slika 2.9 Marin-ov šematski prikaz reakcionog mehanizma[19]



Slika 2.10 Ramage-ov šematski prikaz reakcionog mehanizma[20,21]

2.4 Termodinamičke osobine reakcionog sistema

Reakcije dehidrogenovanja, izomerizacije i dehidrociklizacije pripadaju klasi povratnih hemijskih reakcija. U Tabeli 2.4 dati su termodinamički podaci za tipične reakcije koje se odvijaju u procesu katalitičkog reforminga benzina na temperaturi od 500°C¹.

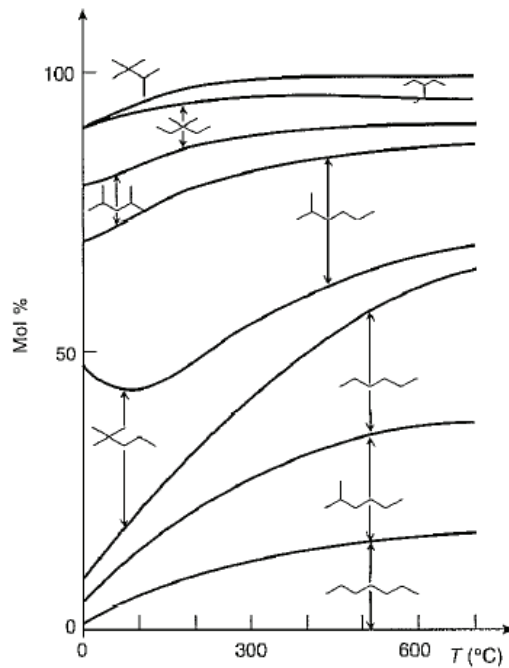
Tabela 2.4 Termodinamički podaci za reakcije katalitičkog reforminga benzina [8]

Reakcije	Konstanta ravnoteže (atm)	Entalpija reakcije (kcal/mol)
Cikloheksan ↔ benzen + 3H ₂	6.0·10 ⁵	52.8
Metilciklopentan ↔ Cikloheksan	0.086	-3.8
n-Heksan ↔ 2-Metilpentan	1.1	-1.4
n-Heksan ↔ 1-Heksen +H ₂	0.037	31.0

Na osnovu vrednosti konstante ravnoteže hemijske reakcije dobijanja benzena iz cikloheksana, može se zaključiti da visoka temperatura pogoduje ovoj vrsti reakcija. Ravnotežna koncentracija olefina je veoma niska, tako da se može zaključiti da temperatura nema veliki uticaj na konstantu ravnoteže ove reakcije. Iz vrednosti entalpije reakcije dehidrogenovanja cikloheksana (Tabela 2.4) sledi da su reakcije formiranja aromata iz alkilcikloheksana izuzetno endotermne, što ima veliki uticaj na konfiguraciju procesa katalitičkog reforminga benzina. Izomerizacija parafina spada u grupu poželjnih reakcija, koje odlikuje blaga egzotermnost. Reakcije krekovanja su veoma egzotermne, ali njihove brzine su minimizovane radi maksimizovanja proizvodnje vodonika i reformata.

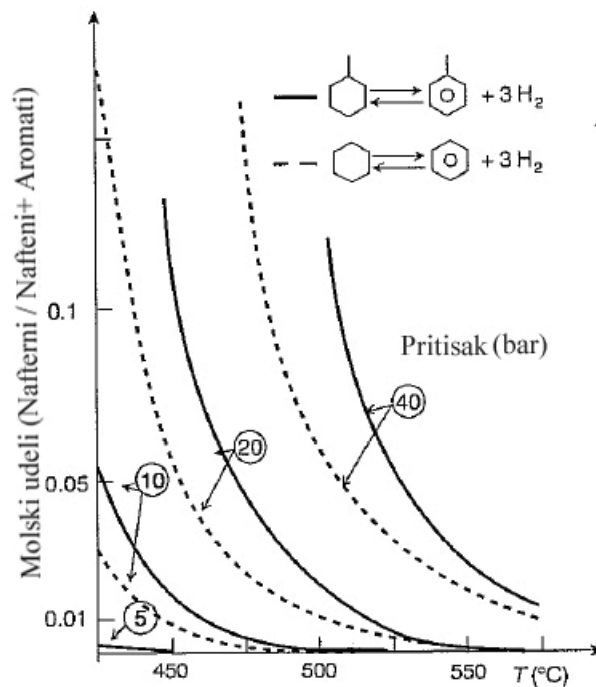
Za sve poželjne reakcije karakteristično je da spadaju u klasu povratnih reakcija, čije se optimalne reakcione temperature nalaze u vrlo širokom opsegu od 50 do 600°C. Na Slici 2.11 prikazana je raspodela ravnotežne koncentracije parafina sa sedam C-atoma za različite ravnotežne temperature.

¹ Temperatura od 500°C uzima se kao standardna temperatura za proces katalitičkog reforminga benzina



Slika 2.11 Raspodela ravnotežne koncentracije parafina sa sedam C-atoma[7]

Na Slici 2.12 prikazan je uticaj pritiska i temperature na ravnotežne molske udele alkilcikoheksana za molekule sa šest i sedam C-atoma.



Slika 2.12 Uticaj pritiska i temperature na raspodelu ravnotežnih koncentracija naftena i aromata sa šest i sedam C-atoma [7]

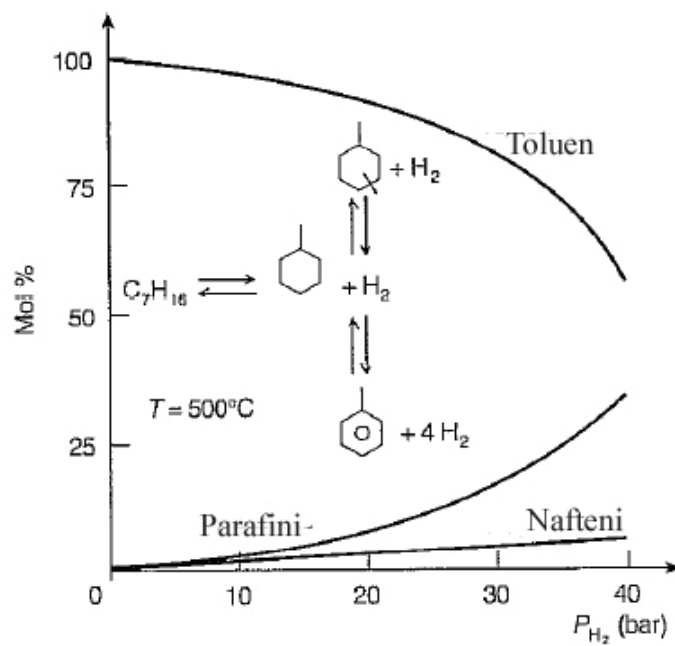
Sa slike 2.11 se vidi da povećanje temperature loše utiče na formiranje visokooktanskih parafina (Tabela 2.3), čemu najviše pogoduju radni uslovi koje karakterišu niže vrednosti temperature ($< 100^{\circ}\text{C}$). Pritisak nema uticaja na raspodelu izomera, ali parcijalni pritisak vodonika ima veliki uticaj na reakcije dehidrogenovanja alkilcikloheksana.

Sa slike 2.12 se vidi da ostaje preko 10% cikloheksana u ravnotežnoj smeši na pritisku od 40 bar, dok je na pritisku od 5 bar dostignuta totalna konverzija cikloheksana za sve operativne temperature veće od 500°C . Slika 2.12 pokazuje da nizak parcijalni pritisak vodonika, kao i visoke temperature povoljno utiču na nastajanje aromata. Takođe, vidi se da lakše šarže, tj. šarže koje imaju manju molarnu masu zahtevaju veću operativnu temperaturu da bi se dostigla ista konverzija koju postižu šarže sa većom molarnom masom.

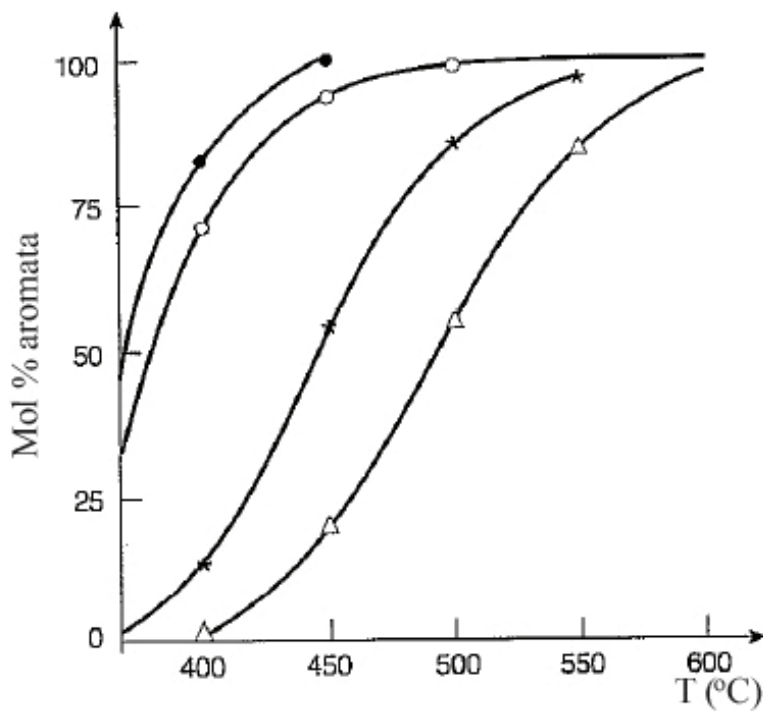
Zbog činjenice da se više različitih uticaja javlja kod reakcije dehidrociklizacije normalnih parafina, opisivanje ravnoteže u ovom slučaju je komplikovanije nego za prethodno opisane vrste reakcija. U ravnotežnoj smeši pored normalnih parafina prisutni su izoparafini, alkilciklopentani, alkilcikloheksani, aromati i vodonik. Na Slici 2.13 prikazani su ravnotežni molski udeli komponenata u zavisnosti od parcijalnog pritiska vodonika na temperaturi od 500°C . Može se uočiti da za konvertovanje 90% heptana na temperaturi od 500°C , parcijalni pritisak vodonika treba da bude manji od 10 bara.

Na Slici 2.14 prikazana je ravnotežna koncentracija aromata u funkciji temperature, za različiti broj C-atoma i na parcijalnom pritisku vodonika od 10 bar. Slika 2.14 pokazuje da se na temperaturi od 500°C i pri parcijalnom pritisku vodonika od 10 bara, parafini sa osam i devet C-atoma potpuno konvertuju u aromate, dok se to ne dešava sa parafinima sa šest i sedam C-atoma. Uopšteno, može se reći da reakcije dehidrociklizacije zahtevaju visoke temperature, koje se povećavaju za šarže sa manjom molarnom masom.

Sa termodinamičkog stanovišta poželjnim reakcijama u procesu katalitičkog reforminga benzina odgovaraju visoke temperature (oko 500°C) i niski parcijalni pritisak vodonika. S obzirom na to da se u procesu generiše vodonik, minimalan pritisak vodonika je određen zahtevanim prinosom aromata.



Slika 2.13 Uticaj parcijalnog pritiska vodonika na ravnotežnu koncentraciju ugljovodonika[7]



Slika 2.14 Ravnotežne koncentracije aromata u funkciji temperature pri parcijalnom pritisku vodonika od 10 bar-a [7]

2.5 Brzine reakcija

Reakcije dehidrogenovanja naftena i parafina su veoma brze, tako da vrednosti koncentracija reaktanata i proizvoda vrlo brzo dostižu ravnotežni odnos. Reakcije izomerizacije su dovoljno brze, tako da su koncentracije parafina i alkilciklopentana veoma blizu ravnotežnog odnosa. Za reakcije dehidrociklizacije, kao i za reakcije hidrogenolize i hidrokrekovanja karakteristično je da su dosta sporije od ostalih reakcija. Parcijalni pritisak vodonika ima veliki uticaj na reakcije dehidrogenovanja, hidrogenolize i hidrokrekovanja. Smanjivanje parcijalnog pritiska vodonika povoljno utiče na povećanje brzine aromatizacije i na smanjenje brzine reakcija hidrokrekovanja i hidrogenolize što dovodi do smanjenja proizvodnje lakih ugljovodoničnih gasova. Međutim, smanjivanje parcijalnog pritiska vodonika dovodi do povećanja brzine deaktivacije katalizatora. Na Slici 2.15 prikazan je odnos relativnih brzina reakcija koje se odvijaju u procesu katalitičkog reforminga benzina.

Izuzetno brze	Brze	Umerene
Dehidrogenovanje naftena > Dehidrogenovanje parafina > Izomerizacija naftena		
Umerene	Spore	Veoma spore
≥ Izomerizacija parafina > Dehidrociklizacija > Krekovanje		

Slika 2.15 Uporedni prikaz relativnih brzina reakcija[8]

2.6 Karakteristike katalizatora

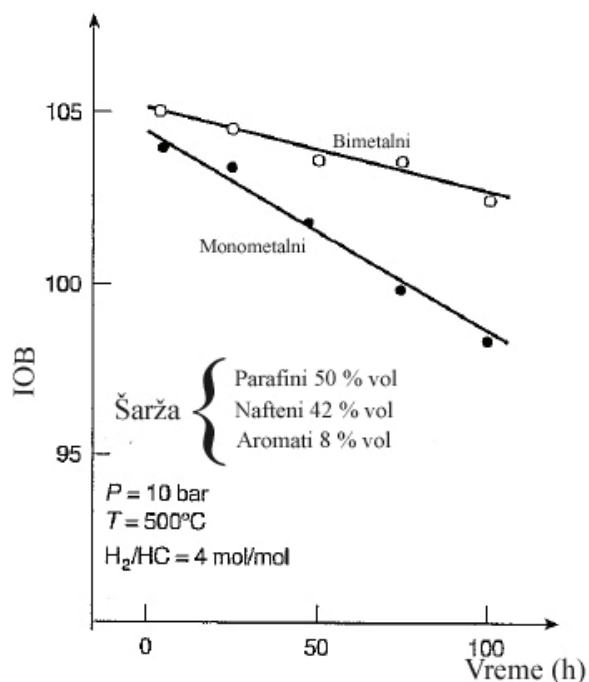
Svi katalizatori koji su danas u upotrebi u procesu katalitičkog reforminga benzina nastali su modifikacijom bifunkcionalnog katalizatora koji se sastojao od platine i aluminijum-oksida. Krajem šezdesetih godina prošlog veka u proces je uveden bimetalni katalizator, koji je pored platine sadržao još jedan metal (iridijum, renium, kalaj, germanijum). Bimetalnim katalizatorima značajno su se unapredile osobine procesa u odnosu na monometalne [22]. Bimetalni katalizator, koji koristi iridium kao sekundarni metal ima veću aktivnost pri istim operativnim uslovima nego monometalni katalizator. Katalizatori koji koriste renium kao sekundarni metal omogućavaju smanjenje operativnog pritiska, dok katalizatori sa germanijumom ili kalajem omogućavaju odvijanje reakcija na niskom pritisku [22]. U semi-regenerativnim i ciklično-regenerativnim procesima koristi se bimetalni Pt/Re katalizator, dok se u kontinualno-regenerativnim procesima koristi Pt/Sn katalizator [7]. Standardni udeo sekundarnog metala u bimetalnim katalizatorima prikazan je u Tabeli 2.5.

Tabela 2.5 Udeo sekundarnog metala u bimetalnom katalizatoru[8,22]

Sekundarni metal	Koncentracija (mas %)
Iridijum	0.02 – 0.20
Kalaj	0.05 – 0.50
Renium	0.20 – 0.60

Sekundarni metali imaju pozitivan uticaj na karakteristike katalizatora, mada se efekti razlikuju u zavisnosti od upotrebljenog metala. Efekti na koje sekundarni metal utiče su: povećana otpornost na stvaranje koksa, promena selektivnosti i aktivnost, kao i na stabilnu disperziju metala tokom vremena.

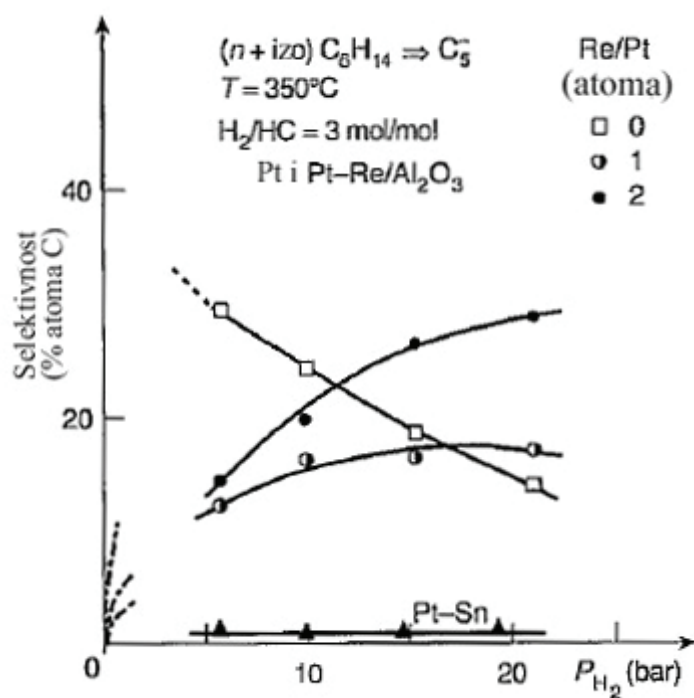
Na Slici 2.16 prikazana je promena istraživačkog oktanskog broja sa vremenom, pri konstantnoj temperaturi, za Pt/Re katalizator. Slika 2.16 ukazuje da je promena vrednosti istraživačkog oktanskog broja za bimetalni katalizator tokom vremena odvijanja procesa dosta manja u odnosu na monometalni katalizator, što dovodi do zaključka da je bimetalni katalizator mnogo stabilniji.



Slika 2.16 Uporedni prikaz stabilnosti mono- i bimetalnog katalizatora [7]

Na Slici 2.17 ilustrovana je selektivnost katalizatora izmerena preko reakcije hidrogenolize heksana. Vidi se da pri većim vrednostima parcijalnog pritiska vodonika monometalni katalizator manje potencira reakcije hidrogenolize u odnosu na bimetalni Pt/Re katalizator, dok je u slučaju manjih vrednosti parcijalnog pritiska vodonika situacija obrnuta. Takođe, sa Slike 2.17 se vidi da Pt/Sn katalizator potpuno neutrališe reakcije hidrogenolize, što ga čini veoma selektivnim katalizatorom.

Za hlorisani mono- ili bimetalni katalizator je karakteristično da poseduju dvostruku hidrogenizaciono–dehidrogenizacionu funkciju. U Tabeli 2.6 prikazane su osnovne reakcije u procesu katalitičkog reforminga benzina, kao i funkcije katalizatora koje potpomažu njihovo odvijanje.



Slika 2.17 Hidrogenoliza heksana u prisustvu mono- i bimetalnog katalizatora[7]

Mehanizam po kome se odvija većina reakcija u procesu katalitičkog reforminga benzina je dobro poznat. Reakcije dehidrogenovanja i hidrogenolize odvijaju se na metalnim aktivnim centrima, dok se reakcije izomerizacije odvijaju pomoću obe funkcije katalizatora. Međutim, mehanizam reakcije dehidrociklizacije još uvek nije tačno utvrđen. Poznato je da platina sama potpomaže reakciju i da kiseli aktivni centri imaju uticaj tokom formiranja dehidrogenovanih čestica na metalnim aktivnim centrima.

Tabela 2.6 Reakcioni mehanizam na katalizatoru [9]

Reakcije	Mehanizam ¹	Aktivni Centar ²
Dehidrogenovanje	M	Pt
Dehidrociklizacija	M i B	Pt i Pt + A
Izomerizacija	B	Pt + A
Hidrokreovanje	B	Pt + A
Hidrogenoliza	M	Pt
Formiranje koksa	M i B	Pt ili A i Pt + A

¹M – monofunkcionalan, B – bifunkcionalan,

²Pt – platina, A – kiseli aktivni centar

Formiranje koksa je najkompleksnija reakcija, s obzirom da i metalni i kiseli aktivni centri u prisustvu ugljovodonika to omogućavaju. Kiseli aktivni centri izazivaju veoma brzo stvaranje koksa, međutim, u prisustvu Pt brzina formiranja se znatno smanjuje [9]. Pri normalnim operativnim uslovima do deaktivacije katalizatora dolazi usled reakcije formiranja koksa na površini katalizatora. Neke od studija vezane za deaktivaciju katalizatora su pokazale da samo jedan ugljenikov atom od 200 000 aktiviranih pomoću katalizatora učestvuje u formiranju koksa, koji ostaje apsorbovan na katalizatoru [9]. Koks obrazuju jedinjenja koja u svojoj strukturi imaju više aromatskih prstena. Sa povećanjem temperature broj aromatskih prstena u strukturi koksa raste, dok udeo vodonika opada, tako da se struktura novonastalog koksa približava strukturi grafita [7]. Koks se formira i na metalnim i na kiselim aktivnim centrima, a pri tome raspodela koksa na katalizatoru nije uniformna. Formiranje koksa ima veliki uticaj na odvijanje procesa i na njegovu konfiguraciju. Tako se, na primer, u cilju kontrolisanja brzine stvaranja koksa u semi-regenerativnom procesu koristi visok parcijalni pritisak vodonika, čime se produžava proizvodni ciklus, koji može trajati od jedne do nekoliko godina uz akumulaciju 15-30% masenih udela koksa na katalizatoru. Kada se dostignu granične vrednosti temperatura u procesnim pećima, dolazi do zaustavljanja procesa, radi regeneracije katalizatora u komercijalnim semi-regenerativnim procesima. Takođe, proces se može zaustaviti u slučajevima kada je prinos proizvoda toliko smanjen da je ekonomski opravdano regenerisati katalizator. U kontinualno-regenerativnom procesu katalizator se kontinualno uklanja iz sistema, pri čemu maksimalna količina koksa na

katalizatoru ne sme biti veća od 7 mas% [8]. Ova postrojenja neprekidno rade nekoliko godina, pre nego što je potrebno zaustaviti ih radi servisa ili kompletne zamene katalizatora. Ciklično-regenerativni procesi kao i kontinualno-regenerativni su uvedeni sa ciljem da obezbede kontinualan rad procesa. Za ovaj tip procesa je karakteristično da se dodatni reaktor koristi da bi zamenio jedan od primarnih reaktora u procesu, dok se primarni reaktor regeneriše. Radni ciklus reaktora do regeneracije varira između četiri dana i jednog meseca.

U procesu katalitičkog reforminga benzina reakcije se odvijaju na površini katalizatora sve dok je temperatura niža od 550°C. Na višim temperaturama dolazi do termičke aktivacije reakcija, tako da se reakcije odvijaju u gasnoj fazi.

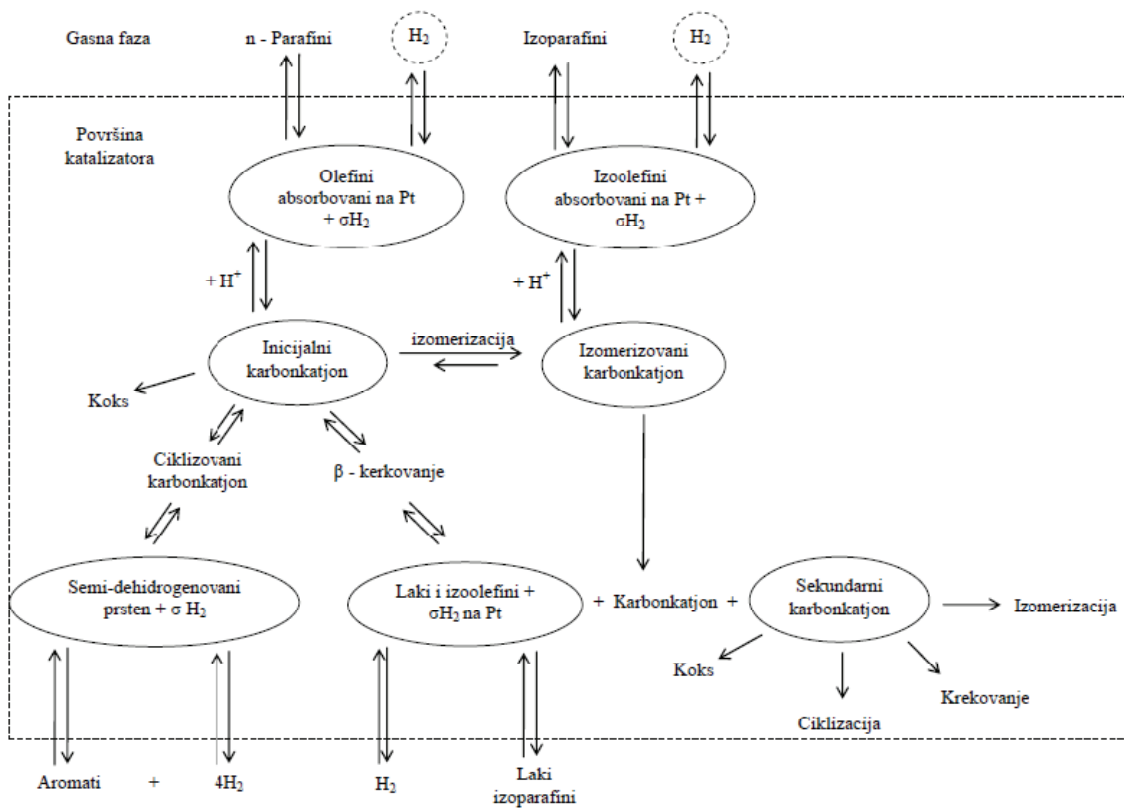
Na Slici 2.18 su prikazane elementarne reakcije koje se odvijaju na površini katalizatora. Na aktivnim centrima adsorbovan je veliki broj čestica, koje podležu izomerizaciji, ciklizaciji i kreovanju, nakon čega dolazi do njihove deadsorpcije sa površine katalizatora.

2.7 Radni parametri procesa

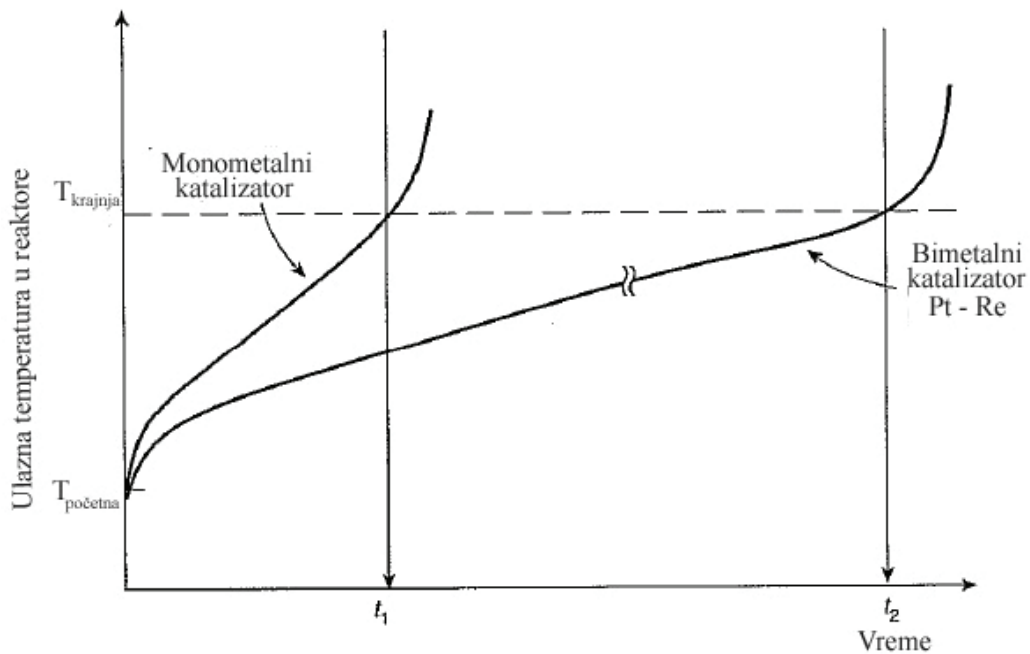
U procesima katalitičkog reforminga benzina pri normalnim radnim uslovima prisutan je relativno mali broj stepena slobode. Temperature na ulazima u reaktore su jedine radne promenljive čijim podešavanjem se utiče na kvalitet proizvoda [7-10]. U semi-regenerativnim procesima ulazna temperatura u reaktore se povećava postepeno tokom odvijanja procesa, kako bi se neutralisao efekat deaktivacije katalizatora. Kod semi-regenerativnih procesa promena temperature sa vremenom uslovljena je kvalitetom proizvoda i kvalitetom katalizatora, dok kod kontinualno-regenerativnog procesa promena temperature isključivo zavisi od zahtevanog kvaliteta proizvoda.

Na Slici 2.19 prikazana je promena temperature tokom rada semi-regenerativnog procesa za mono- i bimetalni katalizator. Sa slike 2.19 se vidi da je promena temperature sa vremenom za monometalni katalizator mnogo brža, odnosno nastajanje koksa na monometalnom katalizatoru je mnogo brže, što skraćuje proizvodni ciklus katalizatora. Promena prinosa reformata u zavisnosti od trajanja proizvodnog ciklusa prikazana je na Slici 2.20.

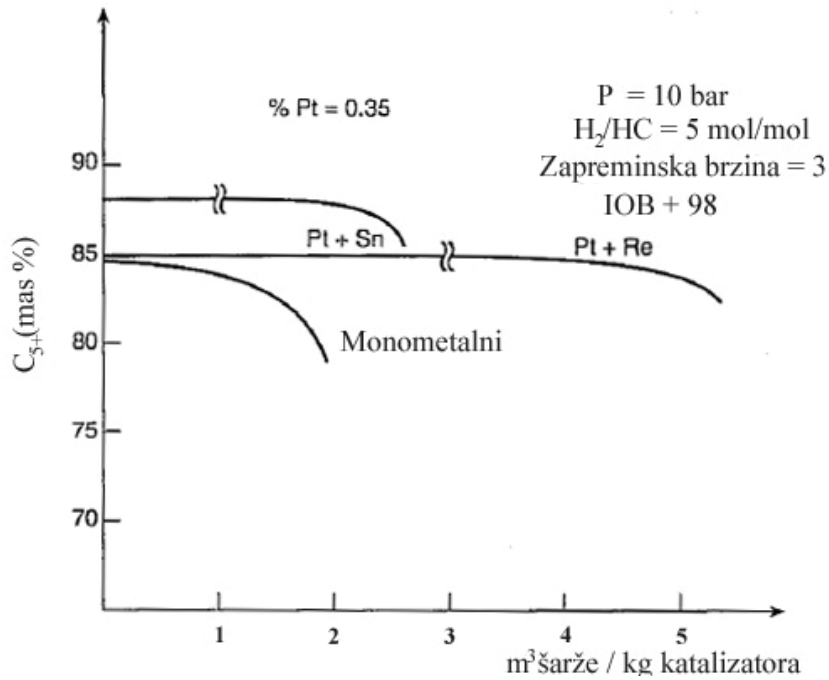
Kod monometalnog katalizatora opadanje prinosa je primetno pri malom povećanju temperature, dok vrednost prinosa bimetalnog katalizatora ostaje konstantna do samog kraja trajanja ciklusa.



Slika 2.18 Elementarne reakcije parafina na površini katalizatora [7]

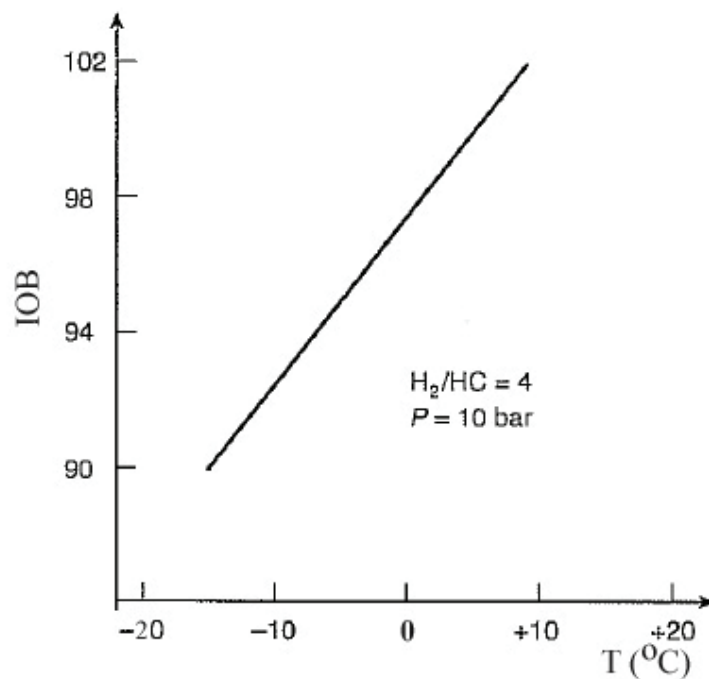


Slika 2.19 Promene ulazne temperature u reaktore u funkciji vremena za SR proces [7]



Slika 2.20 Promena prinosa reformata tokom proizvodnog ciklusa [7]

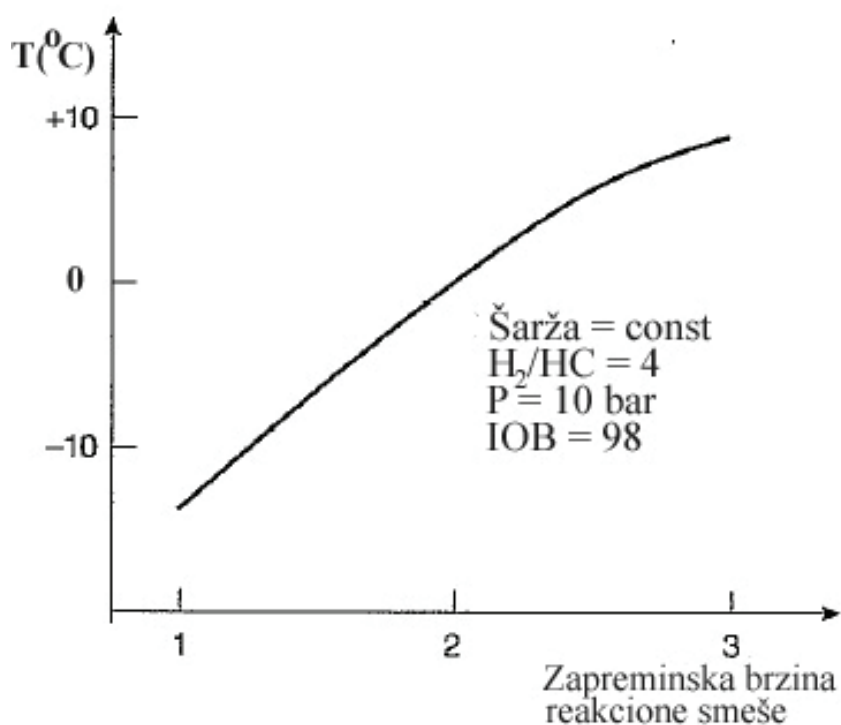
Na Slici 2.21 prikazana je promena istraživačkog oktanskog broja sa promenom temperature za semi-regenerativan proces. Slika 2.21 ukazuje da je specificirani istraživački oktanski broj direktno proporcionalan ulaznoj temperaturi šarže u reaktor.



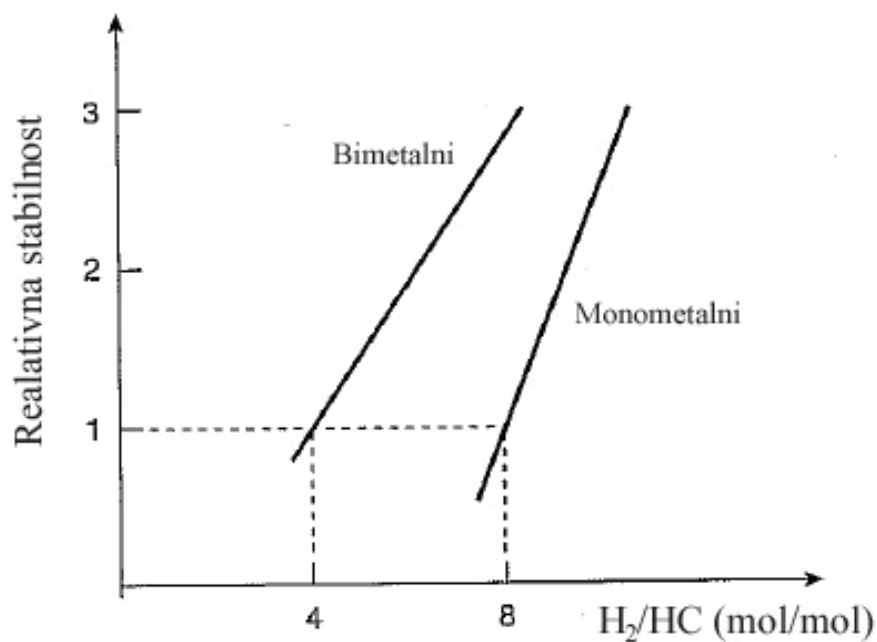
Slika 2.21 Promena istraživačkog oktanskog broja sa promenom ulazne temperature reaktora za konstantnu aktivnost [7]

U nekim slučajevima kako bi se dobio proizvod odgovarajućeg kvaliteta, potrebno je podesiti vrednosti zapreminske brzine reakcione smeše. Sa Slike 2.22 se vidi da povećanje zapreminske brzine sa vrednosti 2 na 3, da bi oktanski broj proizvoda ostao nepromenjen, ulazna temperatura u reaktor mora da se poveća za 8°C. Smanjivanje vrednosti zapreminske brzine na vrednost od 1.5, zahteva da ulazna temperatura bude smanjena za 6°C.

Ukupan pritisak sistema kao i odnos molskih protoka vodonika i ugljovodonika u šarži (H_2/HC) utiču na vreme trajanja proizvodnog ciklusa i na prinos. Odnosom molskih protoka vodonika i ugljovodonika u šarži podešava se parcijalni pritisak vodonika, koji ima veliki uticaj na brzinu deaktivacije katalizatora. Na Slici 2.23 prikazan je uticaj odnosa molskih protoka vodonika i ugljovodonika u šarži na stabilnost katalizatora, a vidi se da je za stabilnost rada procesa sa monometalnim katalizatorom potrebna visoka vrednost odnosa (7 do 8), dok je u slučaju bimetalnih katalizatora ova vrednost dosta niža (oko 4).

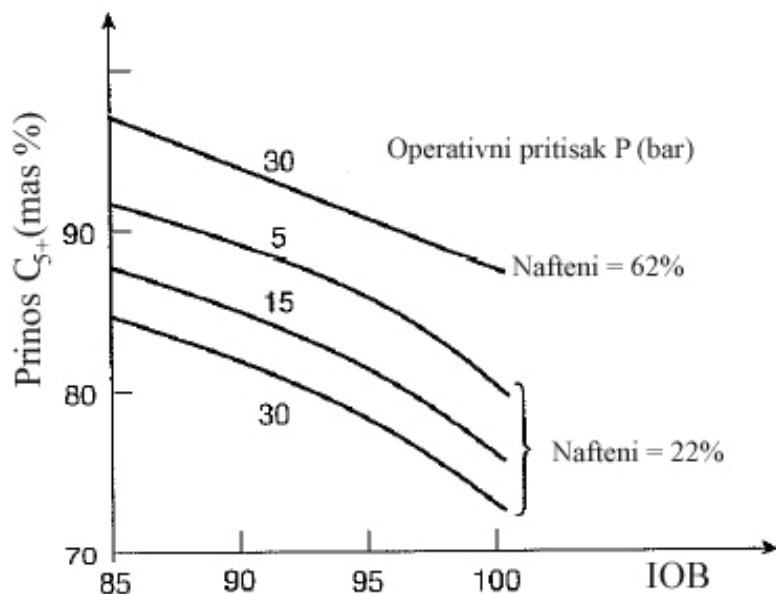


Slika 2.22 Uticaj zapreminske brzine reakcione smeše na vrednosti ulaznih temperatura u reaktoru [7]



Slika 2.23 Stabilnost katalizatora u funkciji odnosa molski udela vodonika i ugljovodonika (H_2/HC) [7]

Na Slici 2.24 prikazana je promena prinosa reformata istog IOB na tri različita pritiska, pri istom sastavu šarže. Vidi se da promena pritiska sistema sa 30 na 15 bar dovodi do povećanja prinosa od 2 do 3%, dok je u slučaju promene pritiska sa 15 na 5 bar povećanja prinosa veće i iznosi od 4 do 5%.



Slika 2.24 Uticaj pritiska i sastava šarže na prinos reformata [7]

2.8 Konfiguracije procesa

U prethodnom delu je navedeno da se u procesu katalitičkog reforminga benzina odvijaju egzotermne, endotermne i ravnotežne reakcije, čije se brzine međusobno razlikuju za faktor 50. Sistem u kome ključno mesto zauzima izotermni reaktor bi bilo jedno od rešenja za konfiguraciju procesa. Međutim, nedostatak ovog rešenja je nefleksibilnost procesa, ali i visoka cena ovakve konfiguracije sistema.

Drugo rešenje, koje se nameće, je niz adijabatskih reaktora između kojih se nalaze procesne peći. Razlika u brzinama formiranja aromata iz alkilcikloheksana, alkilcikloheksana i parafina se aproksimativno može prikazati odnosom 50/5/1. Sastav šarže uslovljava konfiguracija sistema, odnosno za šarže bogate parafinima sistem je sastavljen od tri procesne peći i tri reaktora, dok za šarže bogate naftenima sistem se sastoji od četiri procesne peći i četiri reaktora. Na Slici 2.25 prikazana je konfiguracija sistema, temperaturni i koncentracioni profil u reaktorima [23], vidi se da dolazi do značajnijeg opadanja temperature u prvom reaktoru, dok je promena temperature u drugom reaktoru manja. U trećem reaktoru promena temperature je veoma mala, s obzirom na to da je usled sličnih brzina reakcija, količina toplote potrebna za endotermne reakcije delimično nadoknađena toplotom dobijenom od egzotermnih reakcija krekovanja. Koncentracija aromata vrlo brzo raste u prvom reaktoru, dok je u drugom i trećem reaktoru brzina rasta manja.

2.8.1 Semi-regenerativni proces

Kod semi-regenerativnog procesa, sistem posle izvesnog vremenskog perioda treba zaustaviti kako bi se regenerisao katalizator. Na Slici 2.26 prikazan je semi-regenerativni proces sa uređajem za predtretman šarže. Katalizator je vrlo osetljiv na nečistoće, pre svega na jedinjenja koja sadrže azot, kiseonik, sumpor i metale, pa je njih potrebno ukloniti iz šarže i redukovati količinu prisutnih metala. Iz tog razloga šarža se spaja sa strujom bogatom vodonikom, nakon čega se nastala smeša podvrgava procesu hidrotretiranja (uklanjanje azota, kiseonika i sumpora). U odsustvu vodonika katalizator se vrlo brzo deaktivira, odnosno brzina deaktivacije se značajno redukuje uz prisustvo vodonika (usled visokog parcijalnog pritiska vodonika u sistemu reaktora), zbog čega se nakon predtretmana struja bogata ugljovodicima pre odvođenja u sistem reaktora spaja sa recikl gasom koji je bogat vodonikom. Struja koja izlazi iz poslednjeg reaktora se hladi i odvodi u separator, gde se vodonik i deo lakših ugljovodonika odvajaju od reformata. Nakon separatora u reformatu se

još uvek nalazi određena količina lakših ugljovodonika zbog čega se reformat odvodi u stabilizacionu kolonu gde se i zaostali lakši ugljovodonici odvajaju od reformata.

2.8.2. Ciklično-regenerativni procesi

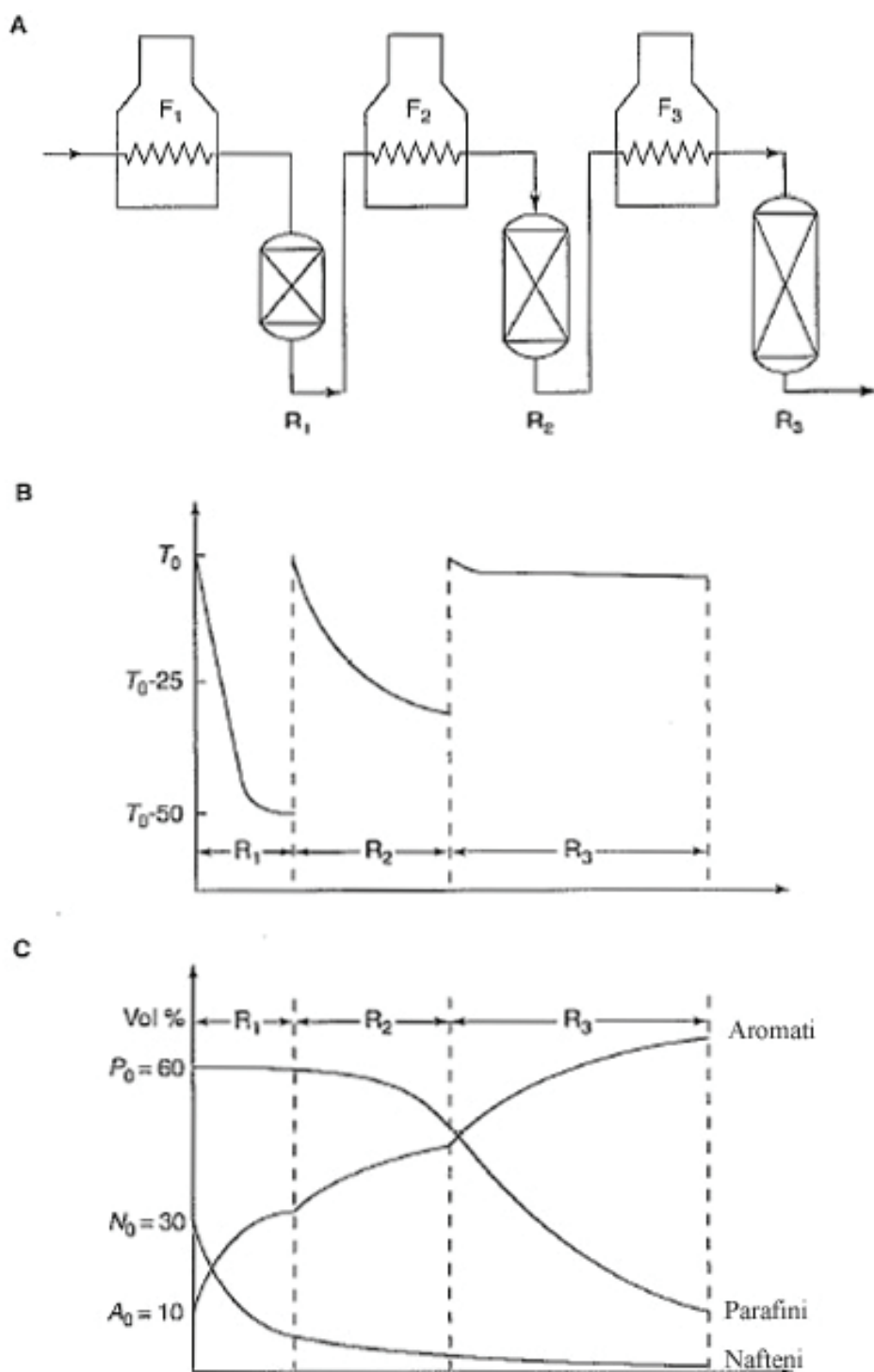
Početnu konfiguraciju ciklično-regenerativnog procesa predložio je tim Exxon-a kako bi se izbeglo periodično zaustavljanje sistema radi regeneracije katalizatora. Raspored reaktora i peći je isti kao u slučaju semi-regenerativnog procesa, s tom razlikom da je za ovaj raspored aparata karakterističan pomoćni sistem ON-OFF ventila, koji omogućava da proces kontinualno funkcioniše (Slika 2.27). Takođe, prikazana je petlja kojom se dovodi gas za regeneraciju katalizatora. Kao i u semi-regenerativnom procesu nakon predtretmana šarže, ona se spaja sa recikl gasom koji je bogat vodonikom. Nastala smeša se odvodi u sistem koji se sastoji od četiri reaktora, dok je peti reaktor isključen iz sistema radi regeneracije katalizatora. Nakon regeneracije katalizatora, reaktor se ponovo priključuje u sistem, a jedan od reaktora koji su bili u sistemu se isključuje i uvodi u proces regeneracije katalizatora. Struja koja izlazi iz poslednjeg reaktora se hladi i odvodi u separator, gde se vodonik i deo lakših ugljovodonika odvajaju od reformata

2.8.3. Kontinualno-regenerativni proces

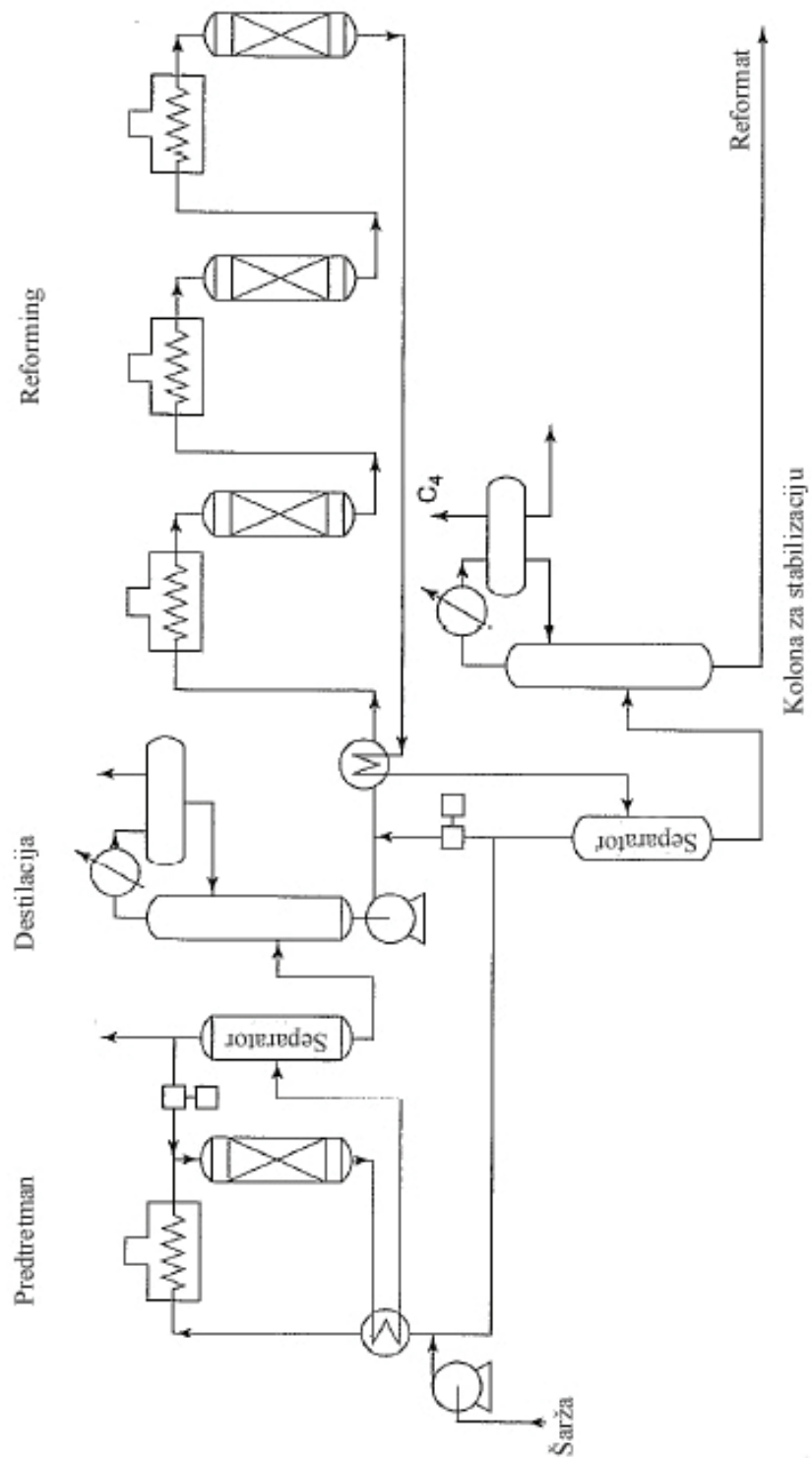
Kompanija UOP je 1971. prva razvila kontinualno-regenerativni proces [24], prikazan na Slici 2.28. Kao i u semi- i ciklično- regenerativnom procesu šarža se nakon predtretmana spaja sa recikl gasom koji je bogat vodonikom. Dobijena smeša se odvodi u sistem reaktora za koji je karakteristično da su tri ili četiri reaktora postavljeni jedan iznad drugog, za razliku od semi- i ciklično- regenerativnog procesa gde su reaktori postavljeni jedan pored drugog. Reakciona smeša nakon izlaska iz svakog od reaktora, a pre ulaza u sledeći reaktor prolazi kroz procesnu peć. Katalizator se prolazeći kroz reaktore kreće gravitaciono, nakon čega se odvodi u sistem za regeneraciju, a zatim vraća u prvi reaktor. Struja koja izlazi iz poslednjeg reaktora se hladi i odvodi u separator, gde se vodonik i deo lakših ugljovodonika odvajaju od reformata. Nakon separatora u reformatu se još uvek nalazi određena količina lakših ugljovodonika, zbog čega se reformat odvodi u stabilizacionu kolonu gde se zaostali lakši ugljovodonici odvajaju od reformata.

Nekoliko godina nakon UOP-a, Institute France du Petrole (IFP, odnosno kasnije Axens) je prikazao nešto modifikovan kontinualno-regenerativni proces [25]. Na Slici 2.29 prikazana je IFP-ova konfiguracija reaktorskog sistema, gde je zadržan raspored reaktora kao kod semi-regenerativnog procesa, tj. reaktori su postavljeni jedan pored drugog, s tom razlikom da je uspostavljen sistem za transport katalizatora između reaktora, kao i sistem za regeneraciju koji je omogućio da se katalizator kontinualno kreće kroz reaktore. Slika 2.29 pored konfiguracije procesnih struja, reaktora i procesnih peći, prikazuje i sistem za transport katalizatora, gde se vidi da se katalizator sa dna svakog od reaktora gasom transportuje na vrh sledećeg ili u sistem za regeneraciju. Nakon izlaska iz poslednjeg reaktora katalizator odlazi u sistem za regeneraciju.

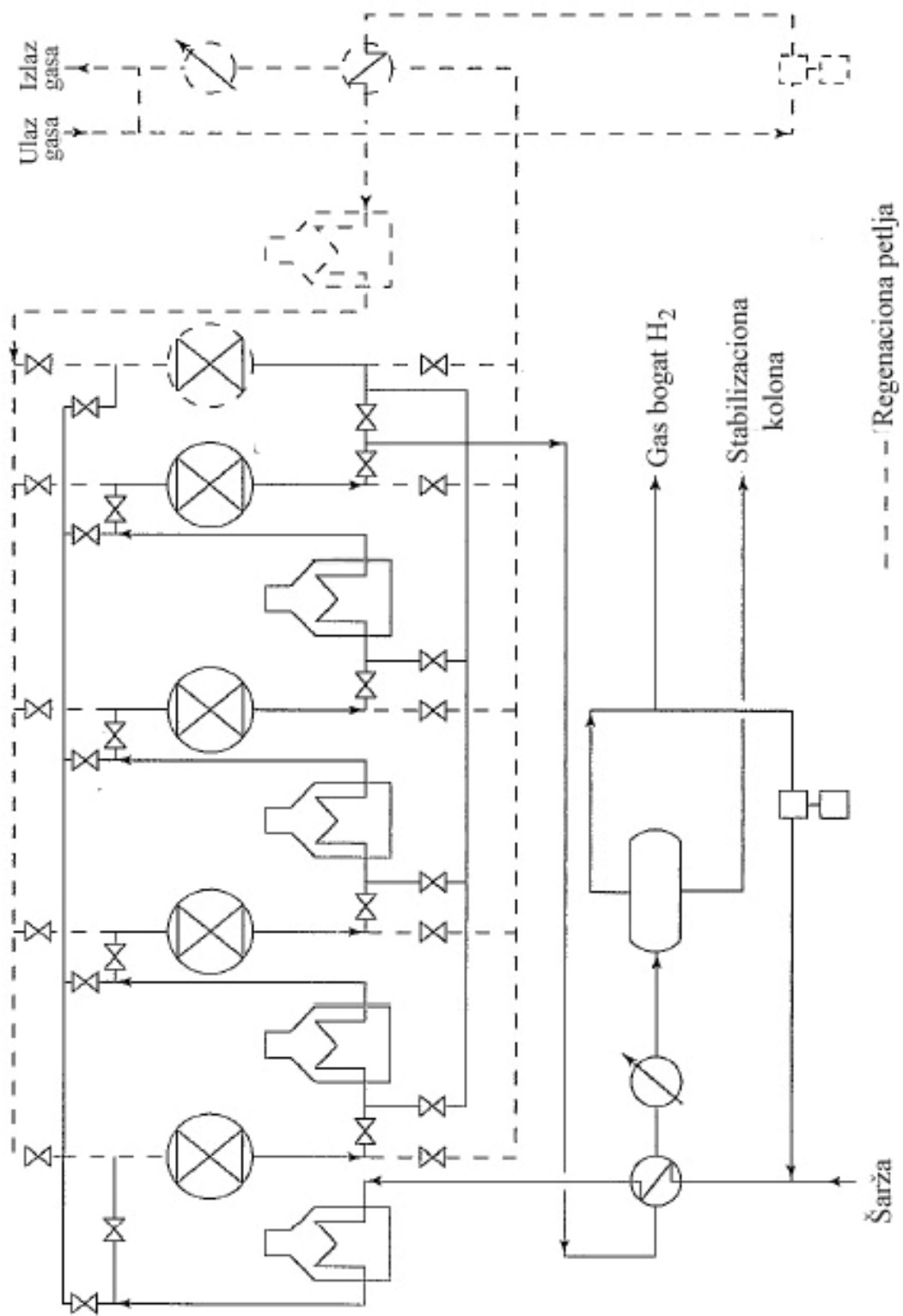
Razvoj kontinualno-regenerativne tehnologije u procesu katalitičkog reforminga benzina ima brojne prednosti. Pre svega, postignuta je mnogo veća fleksibilnost procesa, s obzirom da je visoko-oktanski reformat moguće proizvesti bez obzira na vrstu šarže. Proces kontinualno radi tokom cele godine, obezbeđujući velike količine vodonika, neophodnog za rad modernih rafinerija, pre svega, na primer u procesima desulfurizacije. Katalizator je manje stabilan, ali s druge strane ima veću selektivnost što omogućava poboljšanje kvaliteta proizvoda. Protok gasa koji recirkuliše je manji, što dovodi do povećanja prinosa i smanjivanje operativnih troškova. Radni pritisci su značajno niži u odnosu na ostale dve konfiguracije, što povoljno utiče na prinos reformata i proizvodnju vodonika.



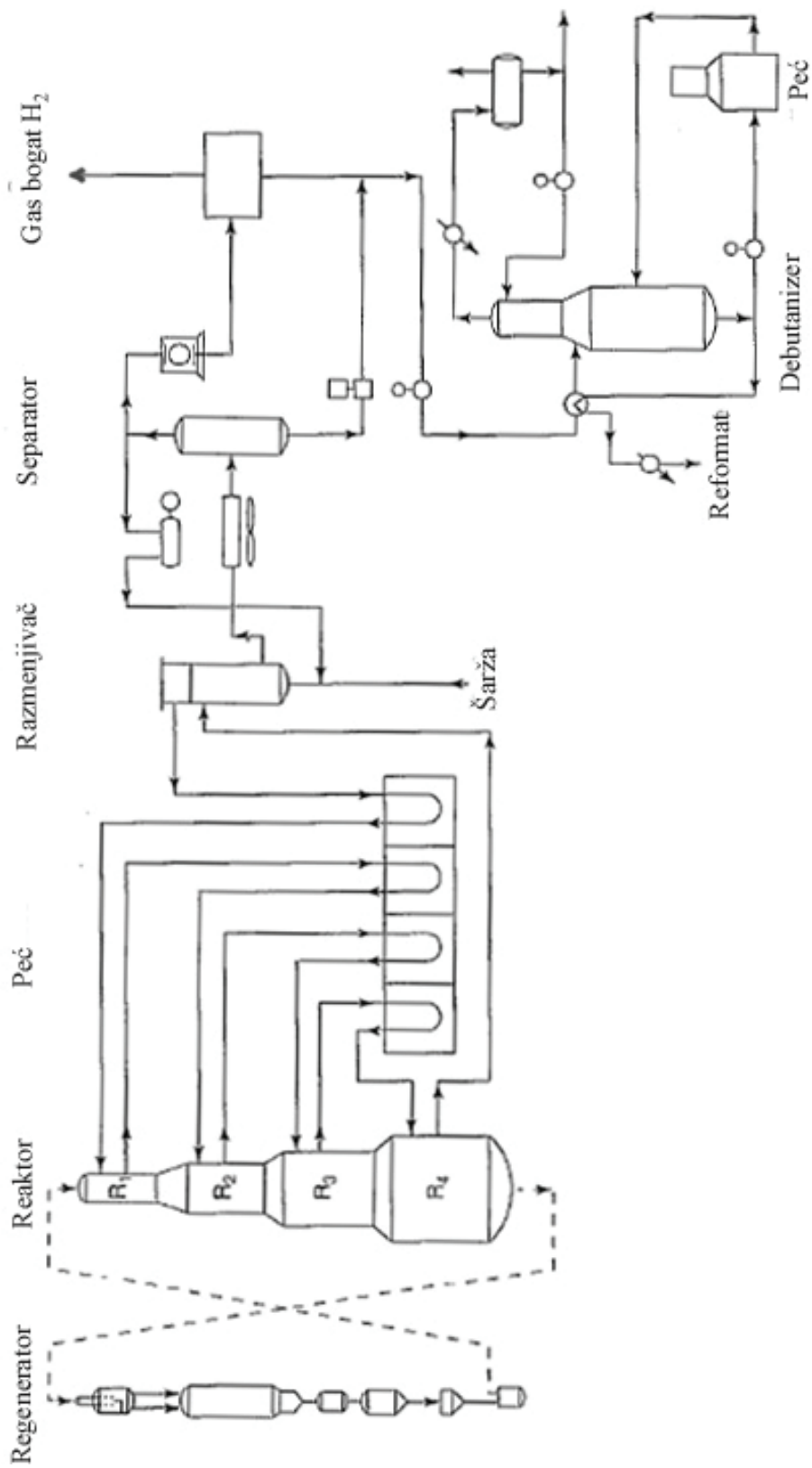
Slika 2.25 Konfiguracija procesa katalitičkog reforminga benzina [23]: a) položaj reaktora i procesne peći; b) promena temperature duž reaktora; c) promena sastava (parafina / naftena / aromata) duž reaktora



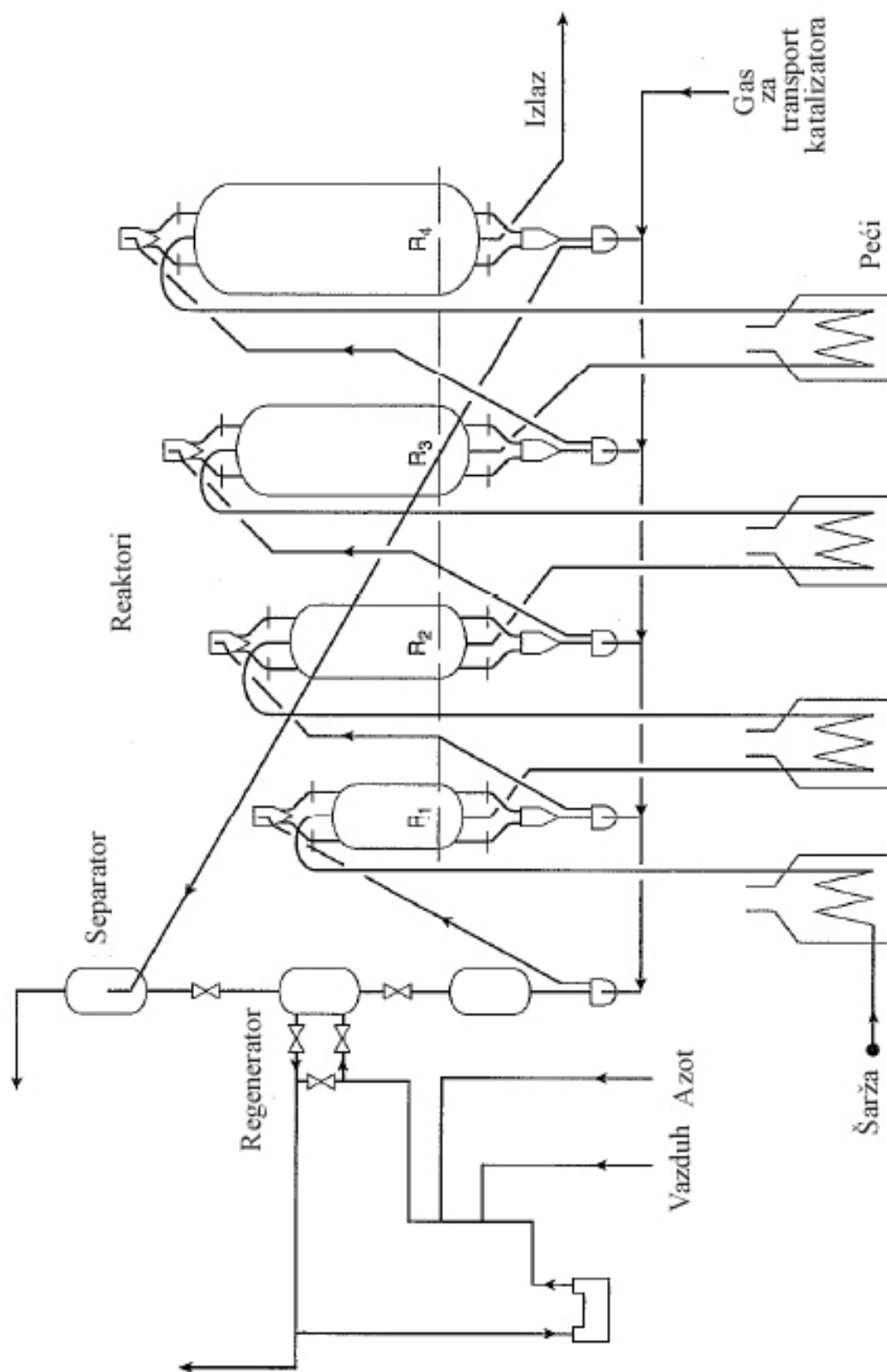
Slika 2.26 Semi-regenerativan proces katalitičkog reforminga benzina [8]



Slika 2.27 Ciklično-regenerativni proces katalitičkog reforminga benzina [7]



Slika 2.28 UOP kontinualno-regenerativni proces[24]



Slika 2.29 Axens kontinualno-regenerativni proces [25]

2.9 Karakterizacija proizvoda

Procesom katalitičkog reforminga benzina proizvodi se reformat, vodonik i mala količina metana, etana, propana i butana. U poslednjih nekoliko decenija sa trendom smanjivanja radnog pritiska procesa i sa unapređenjem katalizatora, došlo je do porasta prinosa reformata i vodonika.

U Tabeli 2.7 dat je prikaz raspodele proizvoda dobijenih upotrebom bimetalnog katalizatora iz šarže bogate parafinima, na pritisku od 15 bara i za vrednost istraživačkog oktanskog broja reformata 98.

Tabela 2.7 Tipičan proizvod dobijen iz parafinske šarže [8]

Proizvodi	mas %
H ₂	2.5
CH ₄	1.7
C ₂ H ₆	3.1
C ₃ H ₈	4.2
(i+n)C ₄ H ₁₀	6.0
C ₅₊	82.5

Proizvodi koji su poželjni čine 85% smeše, dok proizvodi koji su manje poželjni (metan i etan) čine manje od 5% masenog udela proizvoda.

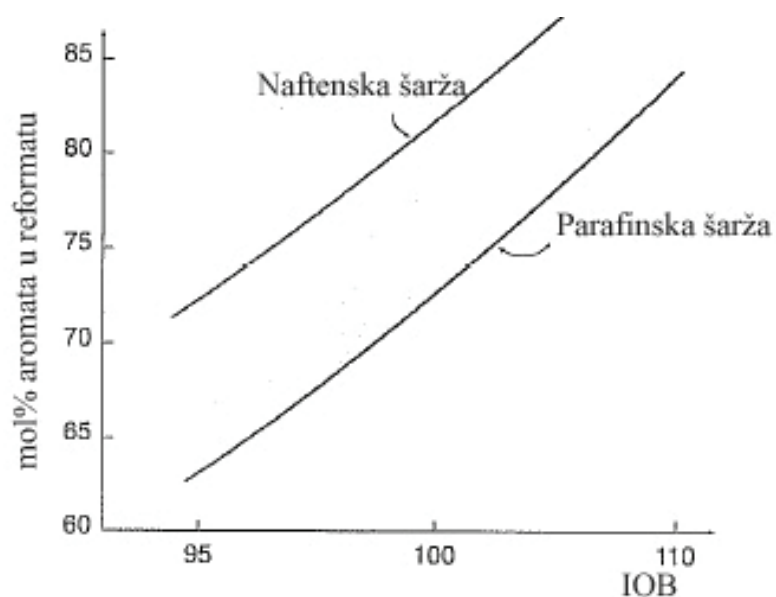
Na Slici 2.30 prikazana je promena prinosa aromata u reformatu za različite vrednosti istraživačkog oktanskog broja u funkciji vrste šarže.

Niži pritisak i veća količina naftena u šarži ima pozitivan efekat na prinos reformata. U ovom slučaju prinos reformata se približava 90%, sa dostizanjem oktanskog broja od 100.

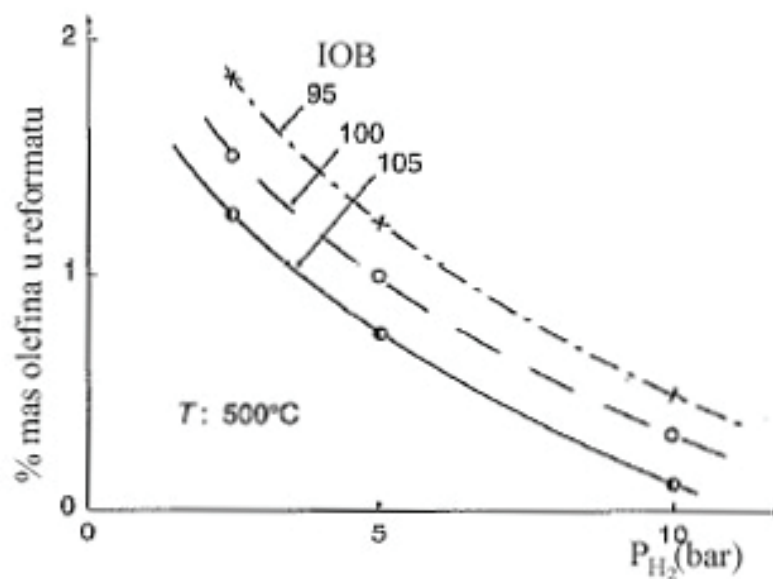
2.10 Karakteristike reformata

Kvalitet reformata se uobičajeno karakteriše istraživačkim oktanskim brojem, kao i temperaturom kondenzacije (tzv. „end point“). Imajući u vidu da dobijanje reformata sa višom temperaturom kondenzacije dovodi do vrlo brze deaktivacije katalizatora, temperatura kondenzacije je definisana lokalnim regulativnim normama i radnim uslovima.

Istraživački oktanski broj direktno zavisi od koncentracije aromata (Slika 2.30). Reformat dobijen u procesima koji se vode na visokom pritisku, sadrži manju količinu olefina, dok se u procesima sa nižim radnim pritiskom ova količina povećava (Slika 2.31).



Slika 2.30 Promena prinosa aromata u reformatu u zavisnosti od vrste šarže[7]

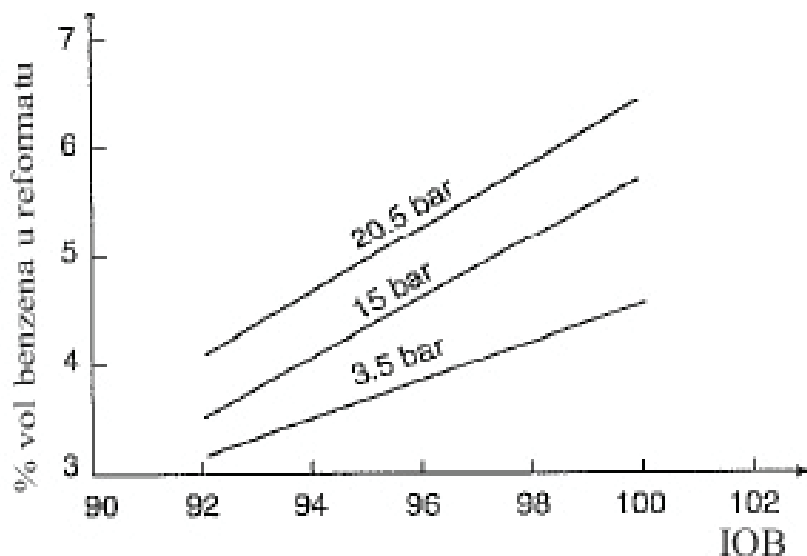


Slika 2.31 Sadržaj olefina u reformatu u funkciji parcijalnog pritiska vodonika [7]

Nastali olefini smanjuju motorni oktanski broj (MOB) i dovode do komplikacija u procesima prečišćavanja vodonika.

U poslednjih nekoliko godina, benzen je dobio značajno mesto u razmatranjima vezanim za zaštitu zdravlja ljudi i očuvanje životne sredine. Njegova proizvodnja zavisi od

radnog pritiska i zahtevane vrednosti oktanskog broja za datu šaržu. Na Slici 2.32 prikazana je promena udela benzena u reformatu u funkciji istraživačkog oktanskog broja i operativnog pritiska.



Slika 2.32 Sadržaj benzena u reformatu u zavisnosti od operativnog pritiska i istraživačkog oktanskog broja [7]

Sa Slike 2.32 se vidi da viši radni pritisci povoljno utiču na formiranje benzena, dok niži imaju suprotan efekat.

2.11 Ekonomska analiza procesa

U Tabeli 2.8 su sumirani radni uslovi za različite konfiguracije procesa:

Tabela 2.8 Radni uslovi za komercijalne procese proizvodnje benzina [8]

	Katalizator	P (bar)	H ₂ /HC	Zapreminska brzina (m ³ /(m ² h))	IOB
Semi-regenerativni	Monometalni	>25	>7	1-2	90-92
	Bimetalni	12-20	4-6	2-2.5	91-98
Ciklično-regenerativni	Bimetalni	15-20	4	2	96-98
Kontinualno-regenerativni	Bimetalni	3-10	2	2-3	100-102

U Tabeli 2.9 prikazani su operativni troškovi i investicioni troškovi za semi-regenerativan proces kapaciteta 800 000 tona/god, na pritisku od 15 bar i zapreminskom

sastavu šarže Parafini/Nafteni/Aromati: 60/30/10. U Tabeli 2.10 prikazani su osnovni operativni i investicioni troškovi za kontinualno-regenerativni proces, za isti kapacitet kao i kod semi-regenerativnog procesa.

Što se potrošnje energenata tiče, sagorevanje energenata u procesnim pećima se vrši u cilju zagrevanja reakcione smeše. Pored zagrevanja reakcione smeše, u konvektivnim zonama procesne peći se proizvodi para, koja se odvodi u sistem pomoćnih medijuma. Električna energija se koristi za rad kompresora, dok se rashladna voda koristi za dalje hlađenje smeše.

Upoređivanjem semi-regenerativnog i kontinualno-regenerativnog procesa (Tabele 2.9 i 2.10) vidi se da su operativni troškovi kod kontinualno-regenerativnog procesa veći. S obzirom na to da su reakcije koje povećavaju selektivnost endotermne, veća je količina goriva potrebna za izvođenje procesa. Povećanje potrošnje električne energije uzrokovano je potrebom da se velika količina proizvedenog vodonika komprimuje na pritisak mreže vodonika. Povećani investicioni troškovi su prouzrokovani, sa jedne strane povećanjem kapaciteta procesne peći i kompresora, dok su sa druge strane prouzrokovani povećanjem cene regeneracije katalizatora. Međutim, s obzirom na to da je količina dobijenog reformata i vodonika mnogo veća, kontinualno-regenerativni proces daje bolje ukupne ekonomske pokazatelje i pored većih investicionih i operativnih troškova.

Današnji trendovi pokazuju da budućnost pripada kontinualno-regenerativnim postrojenjima, koja funkcionišu na niskom pritisku sa šaržom koja ima vrlo visoku temperaturu ključanja i relativno nisku temperaturu kondenzacije, a takođe i postrojenjima sa visoko selektivnim katalizatorom koji omogućava maksimalnu proizvodnju vodonika.

Tabela 2.9 Operativne i ekonomske karakteristike semi-regenerativnog procesa [8]

Radni pritisak (bar)	15
IOB	97
Proizvodni ciklus (meseci)	12
Kapitalne investicije (10 ⁶ US\$)	30
Katalizator (10 ⁶ US\$)	1
Gorivo (10 ⁶ kJ)	1.3
Električna energija (kWh)	4.5
Rashladna voda (m ³)	8.9
Para visokog pritiska (tona)	0.12 ¹

¹ Proizvedena para

Tabela 2.10 Operativne i ekonomske karakteristike kontinualno-regenerativnog procesa[8]

Radni pritisak (bar)	3
IOB	102
Kapitalne investicije (10 ⁶ US\$)	39
Katalizator (10 ⁶ US\$)	1.3
Gorivo (10 ⁶ kJ)	2.2
Električna energija (kWh)	5.3
Rashladna voda (m ³)	8.0
Para visokog pritiska (tona)	0.03 ¹

¹ Proizvedena para

3. Modelovanje procesa katalitičkog reforminga benzina

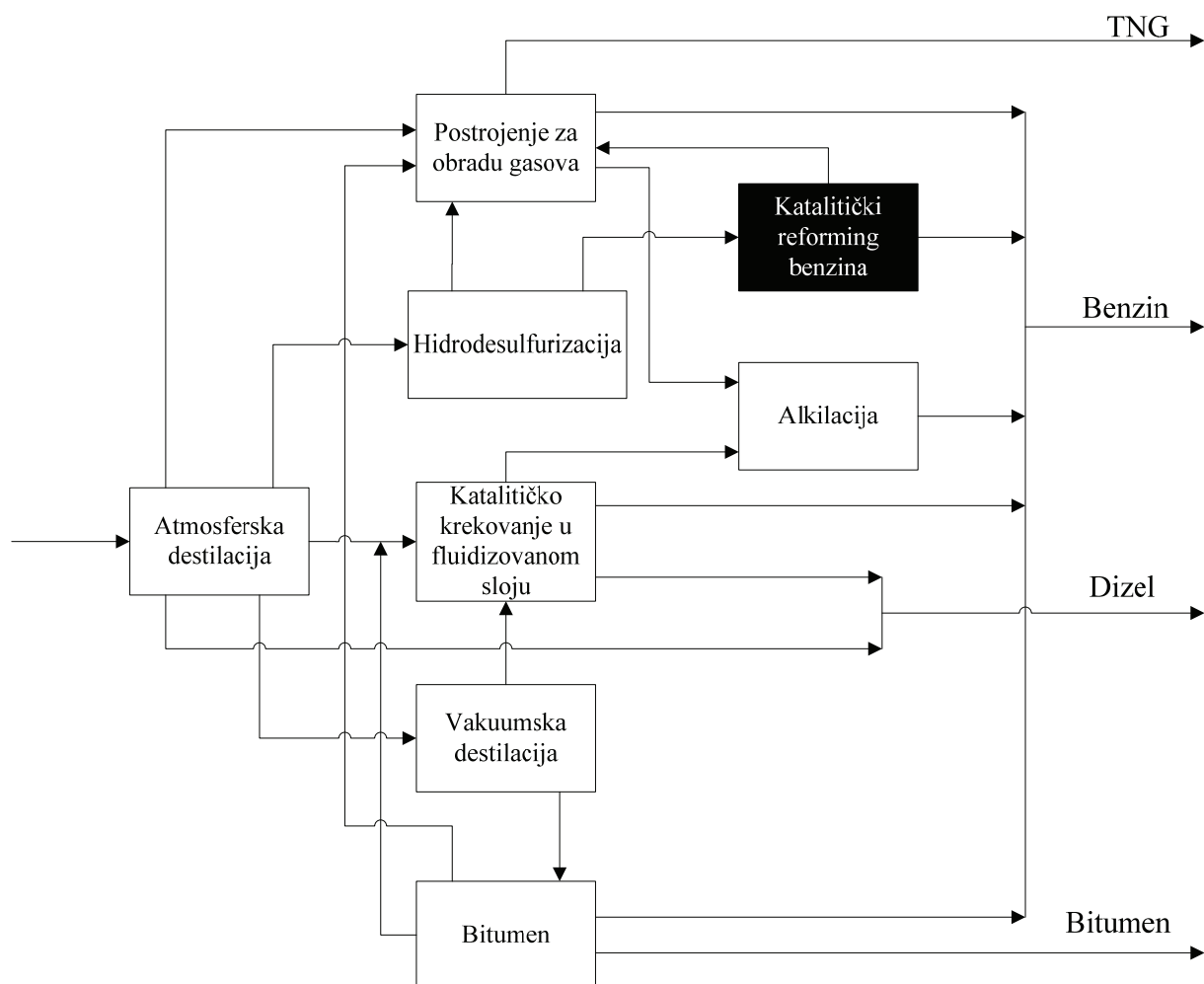
U cilju ispunjavanja ekonomskih i ekoloških zahteva, kao i zahteva održivog razvoja, u rafinerijskim kompleksima izražena je potreba za optimizacijom procesa, kako bi se ostvarila maksimalna dobit.

Matematički modeli, kao alati koji omogućavaju da se predvide odzivi sistema pri promeni nezavisnih operativnih procesnih veličina, u današnje vreme postaju neizostavni deo savremenog načina upravljanja procesima. Takvi modeli nalaze veliku primenu, npr. za praćenje dnevnih karakteristika procesa, za ekonomsku i energetska optimizaciju procesa, kao i za optimizovanje i sinhronizovanje celih sistema sastavljenih od više povezanih procesa. Tipičan primer za jedan takav sistem je rafinerijska prerada nafte, koja se sastoji iz velikog broja procesa, koji su međusobno konsektivno povezani na takav način da operacije koje se nalaze u donjem toku procesa zavise od operacija i aparata koji se nalaze u gornjem toku.

Na Slici 3.1 prikazana je pojednostavljena struktura rafinerijskog kompleksa. Sa Slike 3.1 se vidi da šarža za katalitički reforming benzina zavisi od proizvoda dobijenih u nekoliko različitih procesa, kao što su atmosferska i vakuum destilacija, katalitičko kreovanje u fluidizovanom sloju, kao i procesa desulfurizacije. U drugom poglavlju ovog rada prikazan je uticaj sastava šarže na radne uslove procesa katalitičkog reforminga benzina, pokazano je da procesi koji utiču na sastav šarže direktno utiču i na operativne uslove procesa katalitičkog reforminga benzina. Kombinovanjem matematičkih modela pojedinih procesa formira se matematički model celog proizvodnog sistema, koji može poslužiti za pronalaženje vrednosti procesnih veličina koje dovode do optimalnog rada sistema, kako sa stanovišta profitabilnosti, tako i očuvanja životne sredine. Takođe, modeli nalaze primenu i u pronalaženju i identifikaciji uskih grla sistema koji onemogućavaju optimalno funkcionisanje procesa.

Prema načinu na koji su definisani, matematički modeli se svrstavaju u dve osnovne grupe: (i) stohastički i (ii) detreministički [26].

Za stohastičke modele je karakteristično da uspostavljaju korelacije između zavisnih i nezavisnih procesnih veličina. Za razvoj ove vrste modela nije neophodno detaljno poznavanje fizičko-hemijskih osobina procesa. Njihova pouzdanost je ograničena na opseg eksperimentalnih podataka koji su korišćeni prilikom određivanja parametara modela.



Slika 3.1 Struktura rafinerijskog kompleksa [5]

Za razliku od stohastičkih, deterministički modeli zahtevaju poznavanje fizičko-hemijskih osobina procesa i razvijeni su uspostavljanjem materijalnih i energetskih bilansa za svaku procesnu jedinicu. Ove vrste modela mogu se koristiti za simulaciju i optimizaciju sistema i izvan opsega ekperimentalnih podataka koji su korišćeni prilikom odedivanja parametara modela.

U ovoj doktorskoj tezi razvijen je deterministički model, tako da će se u daljem tekstu termin matematički model isključivo odnositi na deterministički matematički model.

Da bi se razvio matematički model procesa, neophodno je razviti nove ili implementirati već postojeće matematičke modele za svaki uređaj koji se nalazi u procesu. Takođe, potrebno je razviti nove ili koristiti postojeće modele, kojima se definišu termofizičke osobine jedinjenja i procesa, kao i kinetičke modele, ako se u pomenutom

procesu odvijaju hemijske reakcije. Edgar i saradnici [26] definisali su tri osnovne faze razvoja modela:

- definisanje problema,
- primena numeričkih postupaka i
- verifikacija, validacija i primena modela.

Model za proces katalitičkog reforminga benzina prikazan u ovom radu, razvijen je na osnovu tri osnovne faze koje su definisali Edgar i saradnici [26].

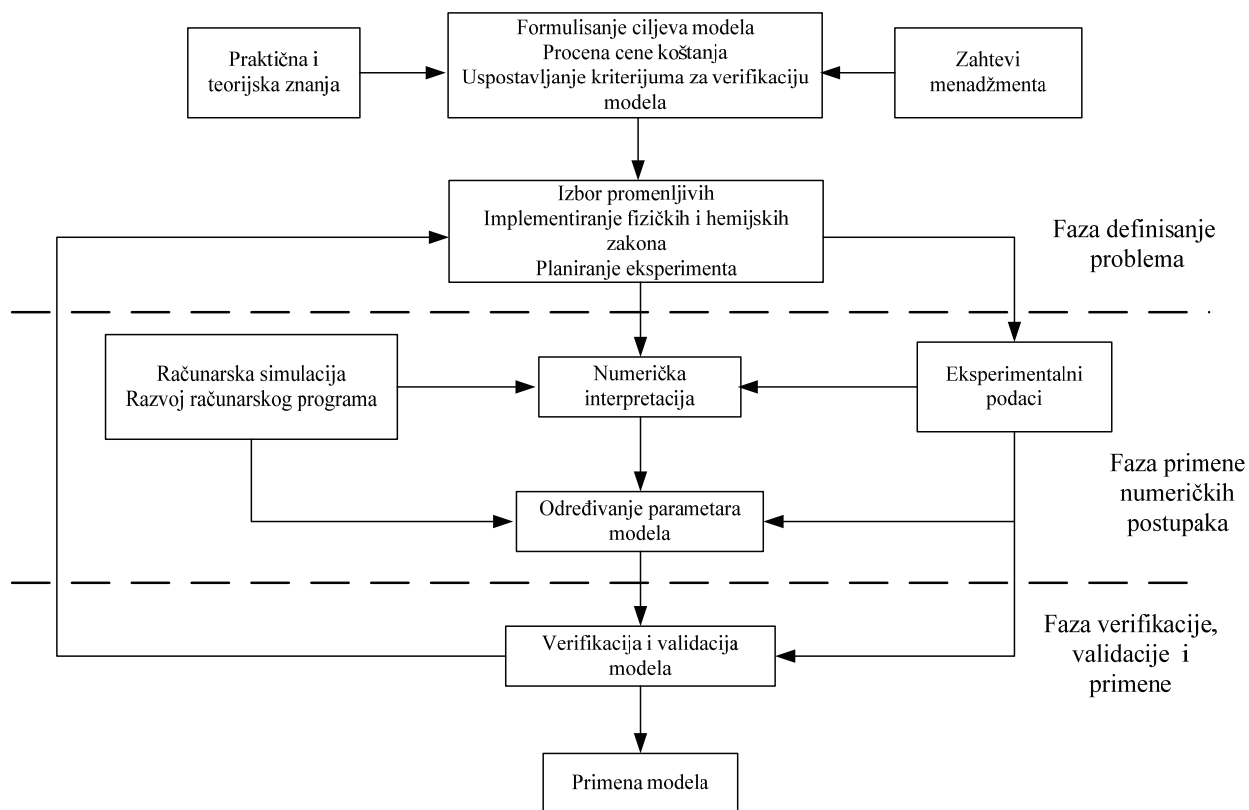
Šematski prikaz aktivnosti koje je neophodno obaviti tokom razvoja modela prikazane su na Slici 3.2.

U fazi definisanja modela, potrebno je da problem bude u potpunosti formulisan i identifikovani elementi koji su neophodni za njegovo rešavanje. Takođe, neophodno je da bude jasna struktura i kompleksnost modela, tj. definisan broj nezavisnih promenljivih, broj nezavisnih jednačina modela, kao i identifikovan broj nepoznatih parametara modela.

U ovoj fazi potrebno je dati stepen preciznosti koju model treba da ispunjava, kao i kriterijume neophodne za verifikaciju i validaciju modela.

Faza primene numeričkih postupaka uključuje aktivnosti vezane za prevođenje matematičkog opisa modela na jezik računara. Aktivnosti uključene u ovu fazu su: razvoj algoritma, razvoj programskog koda, definisanje programskih procedura, kao i načina na koji su one međusobno povezane.

Faza verifikacije, validacije i primene uključuje finalnu proveru modela kao celine. Tokom verifikacije i validacije modela utvrđuje se da li model može da oponaša modelovani sistem za različite procesne uslove. Takođe, proverava se validnost pretpostavki koje su uvedene tokom razvoja modela. Zadaci tokom verifikacije i validacije modela uključuju upoređivanje eksperimentalno određenih ulazno-izlaznih podataka sa podacima dobijenim simulacijom ili upoređivanje podataka iz literature sa vrednostima dobijenim upotrebom modela. U ovoj fazi neophodno je izvršiti statističku analizu dobijenih parametara modela. Važno je napomenuti da se podaci koji su korišćeni tokom formulisanja modela i određivanja parametara, ne koriste za validaciju modela. Ni jedan pojedinačni kriterijum za validaciju modela nije dovoljan da bi se ocenio model, tako da je za ocenu modela neophodno primeniti veći broj različitih kriterijuma.



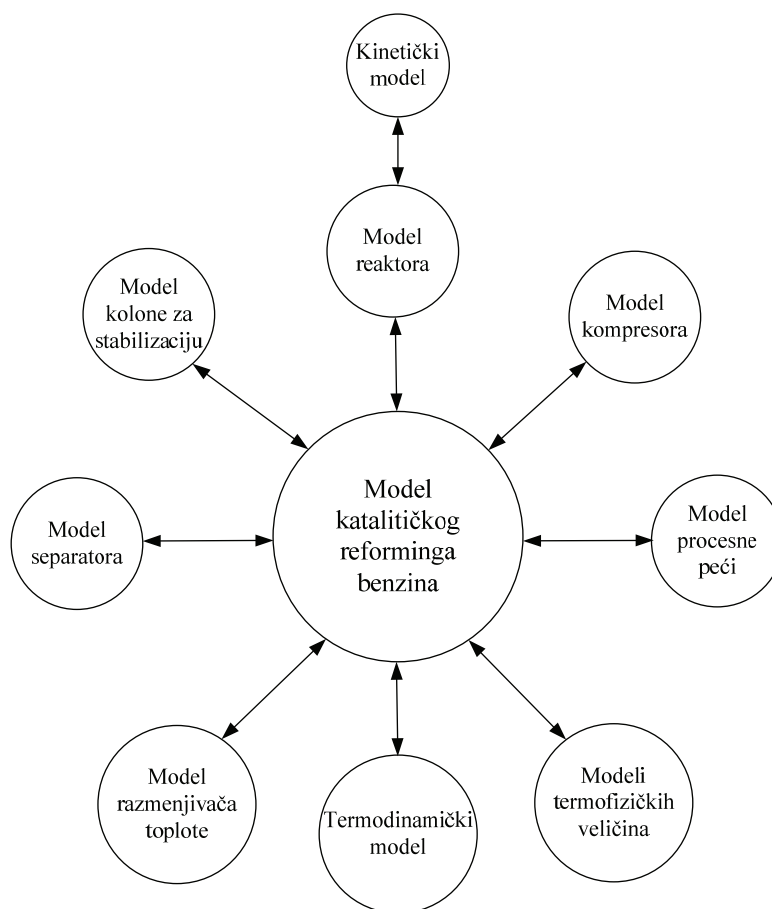
Slika 3.2 Šematski prikaz aktivnosti tokom razvoj modela [26]

Opisana procedura može se primeniti i na proces katalitičkog reforminga benzina, koji se sastoji od nekoliko uređaja. Osnovni uređaji u procesu katalitičkog reforminga benzina su: adijabatski reaktori, peći, separator, kompresor, razmenjivač toplote i destilaciona kolona za stabilizaciju benzina (Slika 2.26).

Model katalitičkog reforminga benzina uključuje modele za osnovne jedinice opreme, kao i tri dodatna modela kojima je matematički opisana kinetika procesa, termodinamičke osobine procesa i termofizičke osobine jedinjenja. Model katalitičkog reforminga benzina sastoji se iz sledećih komponentata: (i) kinetičkog model, (ii) modela reaktora, (iii) modela termofizičkih osobina, (iv) termodinamičkih modela, (v) modela peći, (vi) modela separatora, (vii) modela kompresora, (viii) modela razmenjivača toplote i (ix) modela kolone za stabilizaciju.

Šematski prikaz osnovnih komponentata modela procesa katalitičkog reforminga benzina prikazan je na Slici 3.3.

U tekstu ovog poglavlja biće prikazano definisanje pseudo-komponenta, uspostavljanje termodinamičkog modela, razvoj kinetičkog modela, kao i postulati i pretpostavke koje su usvojene prilikom definisanja kinetičkog modela.



Slika 3.3 Šematski prikaz osnovnih komponenata modela katalitičkog reforminga benzina

3.1 Definisanje pseudo-komponenta

Na bazi gasnohromatografske analize tipične šarže u procesu katalitičkog reforminga benzina, ustanovljeno je prisustvo više od 300 jedinjenja [20], u kojima se broj ugljenikovih atoma u molekulima kreće od pet do dvanaest. S obzirom na veliki broj jedinjenja, detaljan model koji uzima u obzir sva jedinjenja i reakcije kojima ova jedinjenja podležu, bio bi isuviše kompleksan za implementaciju. Iz tog razloga se, za matematičko modelovanje kompleksnih sistema sa više stotina jedinjenja, koriste modeli u kojima su jedinjenja grupisana u pseudo-komponente. U doktorskoj tezi razvijen je model katalitičkog reforminga benzina gupisnjem komponenata u pseudo komponente.

U literaturi [27-31] su date procedure za uspostavljanje matematičkih kriterijuma za grupisanje komponenata u kompleksnim sistemima. Kriterijum za grupisanje koji su predložili Kuo i Wei [29] je primenjen za modelovanje velikog broja sistema, uključujući i katalitički reforming benzina. Coxson i Bischoff [31] su modifikovali tehniku koju su razvili Kuo i Wei, a njihova metoda je uspešno primenjena na proces katalitičkog krekovanja. Klein i saradnici [27, 28] su razvili tehniku za grupisanje komponenata upotrebom grafičke teorije.

U procesu katalitičkog reforminga benzina podaci za sastav obično se daju prema vrstama jedinjenja (za normalne i izo-parfine, naftene i arome), kao i prema broju ugljenikovih atoma u strukturi molekula. Ova vrsta kategorizacije je poznata kao „PIONA“ (Parafini, Izoparafini, Olefini, Nafteni i Aromati) analiza. Način izvođenja „PIONA“ analize određen je standardnom ASME D5134 metodom [32]. U ovom radu grupisanje jedinjenja u pseudo-komponente je definisano upotrebom rezultata sastava dobijenih „PIONA“ analizom i korišćenjem kriterijuma koji su uspostavili Kuo i Wei. Glavni razlog za definisanje pseudo-komponenta bazirano na „PIONA“ analizi je da je ovaj tip analize široko rasprostranjena metoda za procenu mogućnosti procesuiranja šarže i opisivanja kvaliteta proizvoda. Do sada su mnogi autori prilikom razvoja modela dali svoje preporuke za grupisanje jedinjenja, ali nijedna od ovih metoda nije zasnovana na „PIONA“ analizi. Na ovaj način rezultat standardne metode za određivanje sastava i ocene kvaliteta zajedno sa kriterijumima koji su razvili Kuo i Wei uzet je kao osnova za definisanje reaktivnih grupa, tj. pseudo-komponenta. Standardna forma u kojoj su dati rezultati „PIONA“ analize prikazana je su u Tabeli 3.1. Iz sastava prikazanog u Tabeli 3.1, može se videti da su pri ovoj analizi jedinjenja grupisana prema vrsti i prema broju ugljenikovih atoma.

Tabela 3.1 Sastav šarže (mol%) dat u „PIONA” formatu

Vrsta jed. /Br. C-atoma	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12+
n-parafini	0.21	1.81	4.06	3.99	4.66	2.05	0.52	0.14	0.12		
i-parafini			2.54	5.52	11.02	7.36	2.65	0.73			
olefini			0.04	0.09	0.21	0.15	0.05	0.02			
nafteni					0.62	0.48	0.22	0.08			
aromati					3.45	11.82	15.42	14.74	4.44		0.8

Grupisanjem jedinjenja u pseudo-komponente, znatno se smanjuje broj jedinjenja prisutnih u modelu, s obzirom na to da se jedinjenja iste vrste sa jednakim brojem C-atoma koja imaju više od jednog izomera grupišu u jednu komponentu.

Normalni parafini imaju samo jedan izomer bez obzira na broj C-atoma i ova jedinjenja nije potrebno grupisati. Izoparafini sa pet i više C-atoma imaju više od jednog izomera u okviru istog atomskog broja, tako da je kod njih izvršeno grupisanje.

Normalni i izo- parfini sa četiri i pet C-atoma ne učestvuju u značajnoj meri u reakcijama koje se odvijaju u procesu katalitičkog reforminga benzina, tako da su izoparafini sa četiri C-atoma grupisani zajedno sa normalnim parafinima sa četiri C-atoma u jednu pseudo-komponentu. Takođe, izo- i n- parafini sa pet C-atoma grupisani su na isti način kao parafini sa četiri C-atoma. Izoparafini sa šest i više C-atoma, koji imaju istu molekulsku masu, grupisani su u jednu pseudo-komponentu.

Nafteni su sastavljeni od jedinjenja koja imaju pet do šest C-atoma u prstenu. Nafteni sa šest i više C-atoma imaju više od jednog izomera, tako da su nafteni sa istom molekulskom masom grupisani u pseudo-komponentu. Aromati koji imaju osam i više C-atoma u benzenovom prstenu imaju više od jednog izomera, pa su jedinjenja iste molekulske mase grupisana u pseudo-komponentu.

Koncentracija olefina u šarži je veoma mala. S obzirom na veliku koncentraciju vodonika u procesu katalitičkog reforminga benzina, ova koncentracija će se zbog odvijanja reakcije hidrogenovanja olefina u parafine još više smanjivati u samom procesu. Uticaj olefina na proces i na distribuciju proizvoda je zanemarljiv [33,34]. S obzirom na to da olefini nemaju uticaj na krajnji kvalitet proizvoda, vrednosti njihovih molskih udela u šarži dodate su vrednostima normalnih parafina. Kugelman [35] je u svom radu pokazao da jedinjenja iste vrste sa devet i više ugljenikovih atoma imaju slične reakcione osobine, tj. slične brzine reakcija. Do sličnog zaključka su došli i Ramage i saradnici [20,21], s tom razlikom da su, po njima, brzine reakcija jedinjenja iste vrste sa osam i više ugljenikovih atoma slične. Prema zaključcima do kojih su došli Kugelman i Ramage, u razvijenom modelu jedinjenja sa devet i više C-atoma grupisana su u pseudo-komponente na osnovu vrste jedinjenja. Na primer, normalni parafini sa devet i više C-atoma grupisani su u pseudo-komponentu nP_{9+} , dok su izoparafini sa više od devet C-atoma grupisani u pseudo-komponentu iP_{9+} .

U razvijenom modelu pseudo-komponente su definisane za izoparafine sa šest i više ugljenikovih atoma, tako da su izoparafini grupisani u četiri pseudo-komponente (iP_6 , iP_7 , iP_8

i iP₉₊). Nafteni sa šest i više ugljenikovih atoma svrstani su u četiri pseudo-komponente (N₆, N₇, N₈ i N₉₊). Aromati sa osam i više ugljenikovih atoma svrstani su u dve pseudo-komponente (A₈ i A₉₊).

U Tabeli 3.2 sastav šarže dat u Tabeli 3.1, prikazan je preko definisanih pseudo-komponentata.

Tabela 3.2 Sastav šarže prikazan pseudo-komponentama

Pseudo-komp. /Br. C-atoma	H ₂	1	2	3	4	5	6	7	8	9+
n-parafini (nP _x)	0	0	0.21	1.81	6.64	10.6	4.87	2.20	0.57	0.28
i-parafini (iP _x)							11.02	7.36	2.65	0.73
nafteni (N _x)							0.62	0.48	0.22	0.08
aromati (A _x)							3.45	11.82	15.42	19.98

Tabela 3.2 ukazuje da je sastav šarže definisan sa 22 komponente. Za sva jedinjenja koja su grupisana u jednu pseudo-komponentu smatra se da imaju slične termofizičke osobine, kao i slično kinetičko ponašanje [9,29]. Termofizičke osobine pseudo-komponentata koje imaju do devet ugljenikovih atoma u strukturi, određene su uz pretpostavku da se jedinjenja koja su grupisana u jednu pseudo-komponentu međusobno nalaze u stanju hemijske ravnoteže. Za ugljovodonike sa devet i više C-atoma termofizičke osobine pseudo-komponentata su određene usrednjavanjem termofizičkih osobina jedinjenja koja su grupisana u istu pseudo-komponentu. Termofizička veličina pseudo-komponente definisane su primenom Kay-ovog pravila mešanja (3.1):

$$D_m = \sum_{i=1}^n x_i d_i \quad (3.1)$$

gde su: D_m - termofizička veličina pseudo-komponente m , x_i - molski udeo jedinjenja i , d_i - molarna termofizička veličina jedinjenja i , a n broj jedinjenja grupisan u pseudo-komponentu m .

Jednačina 3.1 ukazuje da se termofizičke osobine pseudo-komponentata određuju iz termofizičkih osobina realnih jedinjenja koja su grupisana u pseudo-komponentu. Da bi se odredili termofizički parametri pretpostavljeno je da je svaka pseudo-komponenta sastavljena od jedinjenja čije se termofizičke osobine mogu naći u nekoj od baza podataka. U tu svrhu, u

doktorskoj disertaciji korišćena je DIPPR [36] baza podataka, koja predstavlja jednu od najvećih baza podataka termofizičkih osobina čistih supstanci.

U Tabeli 3.3 prikazan je broj jedinjenja grupisanih u svaku od pseudo-komponenta.

Tabela 3.3 Broj jedinjenja grupisanih u pseudo-komponentu

Pseudo-komp. /Br.	4	5	6	7	8	9+
C-atoma	Broj jedinjenja grupisanih u pseudo-komponentu					
n-parafini (nP _x)	2	3	1	1	1	4
i-parafini (iP _x)			4	8	17	38
nafteni (N _x)			2	7	11	10
aromati (A _x)			1	1	4	30

Već je rečeno da su termofizički parametri pseudo-komponenta određeni pod pretpostavkom da se jedinjenja koja su grupisana u jednu pseudo-komponentu međusobno nalaze u hemijskoj ravnoteži, tako da je potrebno odrediti ravnotežne molske udele. Ravnotežni molski udeli određeni su minimizovanjem Gibbs-ove energije gasne smeše na konstantnoj temperaturi i pritisku. U svakoj reakciji ili sistemu reakcija u kojima nastaju različiti proizvodi, ravnotežni molski udeo svakog jedinjenja može se dobiti minimizovanjem izraza [9]:

$$G(n_1, n_2, \dots, n_N) = \sum n_j \left[(\Delta G_T)_j / RT + \ln(n_j \cdot P) \right] \quad (3.2)$$

uz ograničenje dato masenim bilansom:

$$\sum a_{ij} \cdot n_j = b_i \quad (i=1, 2, \dots, m); \quad n_j \geq 0 \quad \text{za } \forall j \quad (3.3)$$

gde su: G - ukupna Gibbs-ova energija (J), P - ukupan pritisak (Pa), T - temperatura (K), R - univerzalna gasna konstanta (J/kmol·K), $(\Delta G_T)_j$ - Gibsova energija formiranja jedinjenja j na temperaturi T (J/kmol), b_i - ukupan broj molova elementa i (C, H), a a_{ij} - broj elemenata i u jedinjenju j .

U cilju određivanja ravnotežnih molskih udela jedinjenja, funkcija cilja je optimizovana upotrebom metode kvadratnog programiranja („sequential quadratic programming“) (SQP) [37]. Ravnotežni molski udeli su određeni za temperaturu od 500°C, (radna temperatura procesa katalitičkog reforminga benzina [7,8,9]) i na pritisku od 30 bar (radni pritisak semi-regenerativnog postrojenja katalitičkog reforminga benzina, koji je korišćen za izvođenje industrijskog eksperimenta).

U Tabeli 3.4 prikazane su toplote formiranja, Gibbs-ova energija, kao i koeficijenti korišćeni u izrazu za izračunavanje molarnog toplotnog kapaciteta pseudo-komponenta i jedinjenja. Vrednosti termofizičkih veličina jedinjenja preuzete su iz DIPPR baze podataka [36], dok su termofizičke veličine pseudo-komponenta izračunate primenom Kay-ovog pravila mešanja (3.1) i korišćenjem vrednosti termofizičkih parametara čistih jedinjenja grupisanih u pseudo-komponente. Vrednosti toplotnog kapaciteta pseudo-komponenta izračunate su prema relaciji:

$$C_p = A + B \cdot \left(\frac{C/T}{\sinh(C/T)} \right)^2 + D \cdot \left(\frac{E/T}{\cosh(E/T)} \right)^2 \quad (3.4)$$

Tabela 3.4 Vrednosti termofizičkih veličina jedinjenja i pseudo-komponenta

Komp.	ΔH_{form} (J/kmol)	ΔG_{form} (J/kmol)	C, J/(kmol K)				
			A	B	C	D	E
H ₂	0.00E+00	0.00E+00	27617.0	9560.0	2466.0	3760.0	567.6
P ₁	-7.45E+07	-5.05E+07	33298.0	79933.0	2086.9	41602.0	992.0
P ₂	-8.38E+07	-3.19E+07	40326.0	134220.0	1655.5	73223.0	752.9
P ₃	-1.05E+08	-2.44E+07	51920.0	192450.0	1626.5	116800.0	723.6
P ₄	-1.30E+08	-1.86E+07	68980.0	244900.0	1612.0	153100.0	720.4
P ₅	-1.52E+08	-1.23E+07	79440.0	318800.0	1574.0	189500.0	690.4
nP ₆	-1.67E+08	-6.63E+04	104400.0	352300.0	1694.6	236900.0	761.6
iP ₆	-1.75E+08	-4.96E+06	88070.0	386000.0	1583.0	242600.0	682.5
nP ₇	-1.88E+08	8.17E+06	120150.0	400100.0	1676.6	274000.0	756.4
iP ₇	-1.95E+08	4.53E+06	101100.0	437500.0	1567.0	283600.0	676.8
nP ₈	-2.09E+08	1.60E+07	135540.0	443100.0	1635.6	305400.0	746.4
iP ₈	-2.15E+08	1.33E+07	115000.0	485600.0	1550.0	320200.0	673.6
nP ₉₊	-2.29E+08	2.50E+07	151750.0	491500.0	1644.8	347000.0	749.6
iP ₉₊	-2.36E+08	2.04E+07	136300.0	523900.0	1565.0	349800.0	694.3
N ₆	-1.07E+08	3.60E+07	65840.0	350100.0	1562.0	230600.0	720.1
N ₇	-1.38E+08	3.80E+07	94070.0	401700.0	1724.0	292900.0	795.1
N ₈	-1.73E+08	3.87E+07	109000.0	457600.0	1639.0	322800.0	775.3
N ₉₊	-1.89E+08	5.05E+07	122600.0	517700.0	1646.0	360700.0	759.0
A ₆	8.29E+07	1.30E+08	44767.0	230850.0	1479.2	168360.0	677.7
A ₇	5.02E+07	1.22E+08	58140.0	286300.0	1440.6	189800.0	650.4
A ₈	1.91E+07	1.21E+08	78120.0	337000.0	1501.0	223300.0	678.5
A ₉₊	-9.00E+06	1.22E+08	97860.0	386100.0	1509.0	248000.0	684.2

3.2 Upostavljanje termodinamičkog modela

U ovom radu simulacija procesa izvedena je korišćenjem različitih softvera, kao što su Aspen Plus [38], Matlab [39] i Prosim Simulis Thermodynamics [40]. Da bi se izvršila

simulacija procesa, prethodno je bilo neophodno uspostaviti pouzdan termodinamički model, kojim bi se odredili parametri ravnoteže para-tečnost. Dobijeni parametri su dalje korišćeni za određivanje sastava recikl gasa, koji zajedno sa ulaznom šaržom formira reakcionu smešu.

Izabrani termodinamički model, u daljem tekstu ove teze biće korišćen za analizu osetljivosti kinetičkog modela, pri ispitivanju uticaja modela na ponašanje celog sistema katalitičkog reforminga benzina. Takođe, izabran termodinamički model je korišćen i za proračun kolone za stabilizaciju benzina.

Prvi korak u izboru metodologije proračuna termofizičkih parametara bio je definisanje pseudo-komponentata, koje su uvedene u cilju redukovanja složenosti ispitivanog sistema.

Sledeći korak je izbor odgovarajućeg termodinamičkog modela, koji će adekvatno opisati karakteristike smeše sastavljene od uvedenih pseudo-komponentata. S obzirom, da se u procesu katalitičkog reforminga benzina separacija izvodi u dva uređaja: separatoru i koloni za stabilizaciju, jedan od zadataka termodinamičkog modela bio je da što bolje opiše ravnotežu para-tečnost. Pouzdano modelovanje ravnoteže para-tečnost je naročito važno u slučaju separatora (Slika 2.26), u kome se vodonik i laki ugljovodonici odvajaju od reformata, naročito imajući u vidu da se deo smeše vodonika i lakih ugljovodonika reciklom vraća na ulaz u sistem reaktora, čime, zajedno sa ulaznom šaržom, formira reakcionu smešu. Neadekvatno određivanje sastava recikl gasa moglo bi da dovede do neadekvatnog određivanja sastava ulazne reakcione smeše, što bi dalje dovelo do dobijanja loših rezultata predviđanja pomoću uspostavljenog modela, bez obzira koliko kinetički model bio precizno i pouzdano definisan.

Zbog svega navedenog u ovom delu doktorske teze posebna pažnja je posvećena izboru adekvatnog termodinamičkog modela.

U proračunu ravnoteže para-tečnost smeše ugljovodonika široku industrijsku primenu našlo je nekoliko standardnih termodinamičkih modela, kao što su Redlich-Kwong (RK), Soave-Redlich-Kwong (SRK), Benedict-Webb-Rubin-Starling (BWRS) i Chao-Seader (CS) [41]. Modeli Redlich-Kwong-a, Soave-Redlich-Kwong-a i Benedict-Webb-Rubin-Starling-a predstavljaju modele jednačine stanja, dok Chao-Seader-ov model daje opštu relaciju za određivanje ravnoteže para-tečnost.

S obzirom, da su navedeni modeli preporučeni za primenu kod smeša ugljovodonika i da je u procesu katalitičkog reforminga vodonik prisutan u značajnoj količini, bilo je neophodno testirati navedene modele za date operativne uslove. Testiranje termodinamičkih

modela izvedeno je upoređivanjem rezultata modela sa eksperimentalnim podacima dobijenim sa industrijskog postrojenja Platforming S-300 Rafinerije nafte Pančevo [42]. Ovde su prikazane osnovne karakteristike testiranih matematičkih modela, kao i pretpostavke usvojene pri izračunavanju ravnoteže para-tečnost.

3.2.1 Redlich- Kwong-ov model

Pri korišćenju softvera Aspen Plus [38], pod Redlich-Kwong-ovim modelom se podrazumeva model sastavljen od Redlich-Kwong-ove jednačine stanja [43] i van der Waals pravila mešanja, u kome su zanemareni interakcioni parametri. Model se može prikazati preko sledećeg izraza:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5} \cdot v(v+b)} \quad (3.5)$$

gde su: P – pritisak (Pa), T – temperatura (K), v – molarna zapremina (m^3/mol), a – energetski parametar ($\text{J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2}$), b – kovolumen (m^3/mol), a R - univerzalna gasna konstanta ($\text{J}/\text{mol}/\text{K}$). Energetski parametar a i kovolumen b definišu se pomoću kritičnih osobina:

$$a = 0.4278 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (3.6)$$

$$b = 0.0867 \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (3.7)$$

gde su: P_c - kritični pritisak (Pa), a T_c - kritična temperatura (K).

Jednačina (3.5) se češće prikazuje korišćenjem faktora kompresibilnosti Z [43]:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A^2 \cdot h}{B(1+h)} \quad (3.8)$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (3.9)$$

$$A^2 = 0.4278 \cdot \frac{T_c^{2.5}}{P_c \cdot T^{2.5}} \quad (3.10)$$

$$B = 0.0867 \frac{T_c}{P_c T} \quad (3.11)$$

$$h = \frac{b}{v} \quad (3.12)$$

Opšta forma data jednačinom (3.8), koristi se i pri proračunu smeša, ali je prethodno neophodno definisati parametre h , A i B za smešu. S obzirom, da parametar b predstavlja kovolumen tj. van der Walls-ovu zapreminu, u slučaju smeša se može pretpostaviti da kovolumen smeše zavisi od molskih udela i kovolumena čistih komponenata. Koeficijenti b i B za smešu definisani su sledećim jednačinama [43]:

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (3.13)$$

$$B = \sum_i y_i B_i \quad (3.14)$$

gde su: y_i – molski udeo komponente i , a b_i , B_i – interakcioni parametri čistih komponenata.

Prema molekulske teoriji, drugi virijalni koeficijent je funkcija kvadrata molskih udela komponenata [43]. Za energetski parametar a je pretpostavljeno da važi slična relacija:

$$a = a_{11} \cdot y_1^2 + a_{22} \cdot y_2^2 + \dots + 2a_{12} y_1 y_2 + \dots = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (3.15)$$

$$a_{ij} = (a_i \cdot a_j)^{0.5} \quad (3.16)$$

$$A = \sum_i y_i A_i \quad (3.17)$$

gde su: y_i – molski udeo komponente i , a a_i , A_i – parametri čistih komponenata.

Koeficijent fugaciteta komponente i u gasnoj i tečnoj fazi $\widehat{\varphi}_i$ definisan je jednačinom [43]:

$$\log \widehat{\varphi}_i = 0.4343(Z-1) \frac{B_i}{B} - \log(Z - B \cdot P) - \frac{A^2}{B} \left[\frac{2A_i}{A} - \frac{B_i}{B} \right] \log \left(1 + \frac{B \cdot P}{Z} \right) \quad (3.18)$$

Ravnotežni odnos para-tečnost za komponentu i definisana je izrazom:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\widehat{\varphi}_i^L}{\widehat{\varphi}_i^V} \quad (3.19)$$

gde su: K_i - ravnotežni odnos para tečnost, $\widehat{\varphi}_i^V$, $\widehat{\varphi}_i^L$ koeficijenti fugaciteta parne i tečne faze, a x_i , y_i - molski udeli u tečnoj i parnoj fazi

Za Redlich-Kwong-ovu jednačinu stanja je karakteristično da su za određivanje ravnoteže para-tečnost potrebna samo dva parametra, kritična temperatura i kritičan pritisak, koji se za uspostavljene pseudo-komponente određuju iz kritičnih vrednosti čistih komponenata primenom Kay-ovih pravila mešanja (3.1).

3.2.2 Soave-Redlich-Kwong-ov model

Pri korišćenju softvera Aspen Plus [38], pod *Soave-Redlich-Kwong-ovim* modelom se podrazumeva model sastavljen od Soave-Redlich-Kwong-ove jednačine stanja i van der Waals pravila mešanja, ali koje u opštoj formi sadrži binarni interakcioni parametar.

Redlich-Kwong-ova jednačina stanja je korišćena kao osnovna forma za uvođenje velikog broja modifikacija, koje su počele sa Soave-om 1972 [44]. Soave je modifikovao Redlich-Kwong-ovu jednačinu stanja uvodeći temperaturnu zavisnost energetskog parametra a , koji je korelisan u funkciji redukovane temperature i faktora acentričnosti [44].

Soave-Redlich-Kwong-ova (SRK) jednačina stanja je našla veliku primenu u industriji za preradu nafte naročito za proračune ravnoteže para-tečnost u rezervoarima i pri projektovanju procesa hemijske i naftne industrije [41]. Soave-Redlich-Kwong-ova jednačina za razliku od Redlich-Kwong-ove jednačine stanja za proračun ravnoteže para tečnost zahteva pored vrednosti kritičnog pritiska (P_c), kritične temperature (T_c) i vrednosti za faktor acentričnosti (ω). Vrednosti kritičnih veličina i faktora acentričnosti smeše, kao i kod Redlich-Kwong-ove jednačine stanja, određene su iz vrednosti odgovarajućih veličina čistih komponenata grupisanih u pseudo-komponente, upotrebom Kay-ovih pravila mešanja (3.1).

Soave-Redlich-Kwong-ova jednačina stanja definisana je sledećim relacijama [44]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v \cdot (v+b)} \quad (3.20)$$

$$v = Z \frac{RT}{P} \quad (3.21)$$

$$Z^3 - Z^2 + Z \cdot (A - B - B^2) - A \cdot B = 0 \quad (3.22)$$

gde su: P – pritisak (Pa), T – temperatura (K), v – molarna zapremina (m^3/mol), a – energetski parametar ($\text{J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$), b – kovolumen (m^3/mol), R - univerzalna gasna konstanta ($\text{J}/\text{mol}/\text{K}$), Z – faktor kompresibilnosti, a A i B – parametri.

Za čiste komponente energetski parametar a , kovolumen b i parametri A i B definisani su preko sledećih izraza [44]:

$$a(T) = a_c \cdot \alpha(T) \quad (3.23)$$

$$a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.24)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + m \left(1 - (T/T_c)^{0.5} \right) \right]^2 \quad (3.25)$$

$$m = 0.480 + 1.574 \cdot \omega - 0.176 \cdot \omega^2 \quad (3.26)$$

$$A = \frac{a \cdot P}{R^2 T^2} = 0.42747 \cdot \alpha(T) \frac{P/P_c}{(T/T_c)^2} \quad (3.27)$$

$$B = \frac{b \cdot P}{RT} = 0.08664 \frac{P/P_c}{T/T_c} \quad (3.28)$$

Vrednosti energetskog parametra a za smeše, definisana je jednačinama:

$$a = \left(\sum x_i a_i^{0.5} \right)^2 \quad (3.29)$$

$$a_{i,j} = (a_i \cdot a_j)^{0.5} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (3.30)$$

gde su: a_i , a_j – energetski parametri čistih komponenata i i j , a k_{ij} binarni interakcioni parametar za komponente i i j .

Binarni interakcioni parametar je empirijski faktor kojim su uvodi korekcija u međumolekulski energetski parametar. Soave je izneo da je korekcija neophodna kada se u sistemu nalaze polarne komponente, dok za smeše čistih ugljovodonika, kao i za smeše ugljovodonika i vodonika, uvođenje binarnih interakcionih parametra nije neophodno [44]. U literaturi [41] je navedeno da se, za većinu smeša ugljovodonika, može pretpostaviti da vrednost binarnih interakcionih parametara ima vrednost nula ($k_{ij} = 0$). Međutim, Riazi [41] je naveo da se uticaj binarnih interakcionih parametara na ravnotežu para-tečnost ne može zanemariti kada se ključne komponente veoma razlikuju u veličini molekula. Kod separacija koje se odvijaju u procesu katalitičkog reforminga benzina, veličine ključnih komponenata su veoma bliske tako da se binarni interakcioni parametri mogu zanemariti. Nasuprot Soave-u i Riazi-ju, Chueh i Prausnitz [45] smatraju da se za adekvatno određivanje ravnoteže para-tečnost u smešama ugljovodonika, interakcije između komponenata moraju uzeti u obzir. Chueh i Prausnitz [45] su formulisali relaciju za određivanje binarnih interakcionih parametara za smeše ugljovodonika:

$$k_{i,j} = 1 - \left[\frac{2(V_{c,i} \cdot V_{c,j})^{1/6}}{(V_{c,i})^{1/3} + (V_{c,j})^{1/3}} \right]^3 \quad (3.31)$$

gde su: $V_{c,i}$ i $V_{c,j}$ kritične molarne zapremine komponenata i i j (cm^3/mol).

Relaciju za određivanje binarnih interakcionih parametra za smeše vodonik-ugljovodonici predložili su i Valderrama i saradnici [46]:

$$k_{i,j} = \mathcal{G} - \ell / T_R \quad (3.32)$$

$$g = 0.2759 + 0.8422 \cdot \omega + 6.2969 \cdot \omega^2 \quad (3.33)$$

$$\ell = 0.1674 - 0.5609 \cdot \omega + 5.1627 \cdot \omega^2 \quad (3.34)$$

U ovom radu proračun ravnoteže para-tečnost je izvršen pomoću Soave-Redlich-Kwong-ove jednačine stanja i korišćenjem relacija (3.32) - (3.34) za određivanje binarnih interakcionih parametara.

Kovolumen b , kao i parametri A i B za smešu, definisani su sledećim izrazima:

$$b = \sum x_i b_i \quad (3.35)$$

$$A = 0.42747 \cdot \frac{P}{T^2} \left(\sum x_i \frac{T_{c,i} \cdot \alpha_i^{0.5}}{P_{c,i}^{0.5}} \right)^2 \quad (3.36)$$

$$B = 0.08664 \frac{P}{T} \sum x_i \frac{T_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (3.37)$$

Koeficijent fugaciteta komponente $\hat{\varphi}_i$ i za gasnu i tečnu fazu definisan je jednačinom

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln (Z - B) - \frac{A}{B} \left(2 \frac{a_i^{0.5}}{a^{0.5}} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{z} \right) \quad (3.38)$$

gde su odnosi b_i/b i a_i/a dati sledećim izrazima:

$$\frac{a_i^{0.5}}{a^{0.5}} = \frac{\alpha_i^{0.5} T_{c,i} / P_{c,i}^{0.5}}{\sum x_i \alpha_i^{0.5} T_{c,i} / P_{c,i}^{0.5}} \quad (3.39)$$

$$\frac{b_i}{b} = \frac{T_{c,i} / P_{c,i}}{\sum x_i T_{c,i} / P_{c,i}} \quad (3.40)$$

Ravnotežni odnos para-tečnost za komponentu i definisana je izrazom:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\varphi}_i^L}{\hat{\varphi}_i^V} \quad (3.41)$$

gde su: K_i - ravnotežni odnos para tečnost, $\hat{\varphi}_i^V$, $\hat{\varphi}_i^L$ koeficijenti fugaciteta parne i tečne faze, a x_i , y_i - molski udeli u tečnoj i parnoj fazi

3.2.3 Benedict-Webb-Rubin-Starling-ov model

Benedict-Webb-Rubin-Starling-ova (BWRS) jednačina stanja je takođe našla široku industrijsku primenu [41]. Prva forma ove jednačine, koju su razvili Benedict i saradnici, predstavljala je empirijski niz, razvijen po principu virijalne jednačine [47]. Starling [48] je

modifikovao jednačinu stanja, koju su predložili Benedict-a i saradnici (BWRS) [47], što je omogućilo uspešnu primenu ove jednačine stanja u industriji za preradu nafte, za određivanje ravnoteže para-tečnost, kao i za određivanje termofizičkih osobina lakih ugljovodonika [41] pri preradi prirodnog gasa.

BWRS jednačina stanja prikazana je sledećim izrazima:

$$P = \frac{RT}{v} + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \frac{1}{v^2} + \left(bRT - a - \frac{d}{T} \right) \frac{1}{v^3} + \alpha \left(a + \frac{d}{T} \right) \frac{1}{v^6} + \frac{c}{T^2 v^3} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{v^2} \right) \quad (3.42)$$

$$Z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T} \quad (3.43)$$

gde su: P –pritisak (Pa), T –temperatura (K), v – molarna zapremina (m^3/mol), R - univerzalna gasna konstanta (J/kmol/K), Z – faktor kompresibilnosti, a $A_0, B_0, C_0, D_0, E_0, a, b, c, d, \alpha$ i γ – parametri jednačine stanja.

Benedict-Webb-Rubin-Starling jednačina ima 11 parametra koji su definisani u funkciji kritične temperature (T_c), kritične zapremine (V_c) i faktora acentričnosti (ω). Interakcioni parametri za čiste komponente određuju se pomoću izraza:

$$\frac{B_0}{V_c} = 0.44369 + 0.115449 \cdot \omega \quad (3.44)$$

$$\frac{A_0}{R \cdot T_c \cdot V_c} = 1.28438 - 0.920731 \cdot \omega \quad (3.45)$$

$$\frac{C_0}{R \cdot T_c^3 \cdot V_c} = 0.356306 + 1.7087 \cdot \omega \quad (3.46)$$

$$\frac{D_0}{R \cdot T_c^4 \cdot V_c} = 0.0307452 + 0.179433 \cdot \omega \quad (3.47)$$

$$\frac{E_0}{R \cdot T_c^5 \cdot V_c} = 0.00645 - 0.022143 \cdot \omega \cdot \exp(-3.8 \cdot \omega) \quad (3.48)$$

$$\frac{b}{V_c^2} = 0.528629 + 0.349261 \cdot \omega \quad (3.49)$$

$$\frac{a}{R \cdot T_c \cdot V_c^2} = 0.484011 + 0.75413 \cdot \omega \quad (3.50)$$

$$\frac{d}{R \cdot T_c^2 \cdot V_c^2} = 0.0732828 + 0.463492 \cdot \omega \quad (3.51)$$

$$\frac{\alpha}{V_c^3} = 0.0705233 - 0.0444448 \cdot \omega \quad (3.52)$$

$$\frac{c}{R \cdot T_c^3 \cdot V_c^2} = 0.504087 + 1.32245 \cdot \omega \quad (3.53)$$

$$\frac{\gamma}{V_c^2} = 0.544979 - 0.270896 \cdot \omega \quad (3.54)$$

Parametri smeše se određuju iz jednačina :

$$B_0 = \sum_i x_i B_{0,i} \quad (3.55)$$

$$A_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j A_{0,i}^{\frac{1}{2}} A_{0,j}^{\frac{1}{2}} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (3.56)$$

$$C_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j C_{0,i}^{\frac{1}{2}} C_{0,j}^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij})^3 \quad (3.57)$$

$$\gamma = \left[\sum_i x_i \cdot \gamma_i^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (3.58)$$

$$b = \left[\sum_i x_i \cdot b_i^{\frac{1}{3}} \right]^3 \quad (3.59)$$

$$a = \left[\sum_i x_i \cdot a_i^{\frac{1}{3}} \right]^3 \quad (3.60)$$

$$\alpha = \left[\sum_i x_i \cdot \alpha_i^{\frac{1}{3}} \right]^3 \quad (3.61)$$

$$c = \left[\sum_i x_i \cdot c_i^{\frac{1}{3}} \right]^3 \quad (3.62)$$

$$D_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j D_{0,i}^{\frac{1}{2}} D_{0,j}^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij})^4 \quad (3.63)$$

$$d = \left[\sum_i x_i \cdot d_i^{\frac{1}{3}} \right]^3 \quad (3.64)$$

$$E_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j E_{0,i}^{\frac{1}{2}} E_{0,j}^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij})^5 \quad (3.65)$$

$$k_{ij} = k_{ji} \quad (3.66)$$

gde je: k_{ij} binarni inetrakcioni parametar za komponente i i j .

Koeficijent fugaciteta komponente i u tečnoj i gasnoj fazi izvodi se iz jednačine:

$$RT \ln \widehat{\varphi}_i = \int_{v^t}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{v^t} \right] dv^t - \ln Z \quad (3.67)$$

gde su: v^t ukupna molarna zapremina ($v^t = n \cdot v$), a n_i – broj molova komponente i u smeši.

Benedict-Webb-Rubin-Starling-ova jednačina stanja se koristi za određivanje gustine lakih ugljovodonika. Primenom Benedict-Webb-Rubin-Starling-ove jednačine, dobijaju se bolji rezultati u proračunu volumetrijskih osobina (molarne zapremine tečne i parne faze), nego upotrebom drugih kubnih jednačina stanja [41]. Međutim, Riazi [41] je pokazao da kubne jednačine stanja daju bolje rezultate predviđanja ravnoteže para-tečnost, u poređenju sa Benedict-Webb-Rubin-Starling-ovom jednačinom stanja. Takođe, pregledom literature ustanovljeno je da ne postoje relacije za određivanje binarnih interakcionih parametra u Benedict-Webb-Rubin-Starling-ovoj jednačini, tako da je u ovom modelu, pri proračunu ravnoteže para-tečnost, uticaj binarnih interakcionih parametra zanemaren. Jedan od nedostataka proračuna pomoću Benedict-Webb-Rubin-Starling-ove jednačine stanja je značajno vreme potrebno za izračunavanje termodinamičkih osobina procesa, naročito pri optimizaciji procesa.

3.2.4 Chao-Saeder-ov model

Chao i Seader [49] su predložili model za proračun ravnoteže para-tečnost nepolaranih komponenata.

Prema Chao - Seader-ovom modelu konstanta ravnoteže para-tečnost definisana je sledećim izrazom:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i V_i^L}{\widehat{\varphi}_i^V} \quad (3.68)$$

gde su: γ_i - koeficijent aktivnosti komponente i u smeši, P - pritisak (Pa), $\widehat{\varphi}_i^V$ koeficijent fugaciteta komponente i u smeši, a v_i^L – karakteristika čiste komponente i u tečnom stanju.

Chao i Seader [49] su razvili opštu relaciju za izračunavanje koeficijenta fugaciteta čistih komponenata v_i^L u funkciji redukovane temperature, redukovanog pritiska i faktora acentričnosti čistih komponenata, prikazane jednačinom:

$$\log v^L = \log v^{(0)} + \omega \log v^{(1)} \quad (3.69)$$

Prvi član na desnoj strani jednačine (3.69) predstavlja koeficijent fugaciteta jednostavnih (idealnih) fluida koje karakteriše nulta vrednost faktora acentričnosti. Drugi član na desnoj strani jednačine (3.69) je korekcionni član, koji u razmatranje uključuje odstupanje koeficijenta fugaciteta realnih fluida od idealnih. Članovi na desnoj strani jednačine (3.69) definisani su sledećim izrazima:

$$\begin{aligned} \log v^{(0)} = & A_0 + \frac{A_1}{T_R} + A_2 \cdot T_R + A_3 \cdot T_R^2 + A_4 \cdot T_R^3 \\ & + (A_5 + A_6 \cdot T_R + A_7 \cdot T_R^2) P_R \\ & + (A_8 + A_9 \cdot T_R) \cdot P_R^2 - \log P_R \end{aligned} \quad (3.70)$$

$$\log v^{(1)} = -4.13893 + 8.65808 \cdot T_R - \frac{1.22060}{T_R} - 3.15224 \cdot T_R^8 - 0.025 \cdot (P_R - 0.6) \quad (3.71)$$

gde su: T_R – redukovana temperatura, P_R – redukovani pritisak, a $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6, A_7, A_8$ i A_9 – korelacioni parametri.

Temperature od interesa pri proračunu sistema sa metanom i vodonikom su daleko iznad kritičnih vrednosti za ove komponente, što vodi velikim vrednostima redukovane temperature.

U Tabeli 3.5 date su vrednosti parametra jednačine (3.70), iz koje se vidi da se koeficijenti modela za metan i vodonik razlikuju od vrednosti za ostale komponente. Pri proračunima je usvojeno da faktor acentričnosti metana i vodonika ima nultu vrednost.

Tabela 3.5 Vrednosti parametara u Chao-Seader-ovom modelu

Parametar	Jednostavni fluidi	Metan	Vodonik
A_0	5.75748	2.43840	1.96718
A_1	-3.01761	-2.24550	1.02972
A_2	-4.98500	-0.34084	-0.054009
A_3	2.02299	0.00212	0.0005288
A_4	0	-0.00223	0
A_5	0.08427	0.10486	0.008585
A_6	0.26667	-0.03691	0
A_7	-0.31138	0	0
A_8	-0.02655	0	0
A_9	0.02883	0	0

Vrednost koeficijenta aktivnosti γ_i komponente i u smeši, izračunava se preko Scatchard-Hildebrand-ovog izraza [50,51] za regularni rastvor:

$$\ln \gamma_i = \frac{v_i^L (\delta_i - \delta_{mix})^2}{\delta_{mix}} \quad (3.72)$$

$$\delta_{mix} = \sum_i \Phi_i \delta_i \quad (3.73)$$

$$\Phi_j = \frac{x_i \cdot v_i^L}{\sum_i x_i \cdot v_i^L} \quad (3.74)$$

gde su: δ_i – parametar rastvorljivosti komponente i (J/cm³)^{1/2}, a v_i^L - molarna zapremina komponente i .

Vrednost molarne zapremine v_i^L pseudo-komponente i , izračunava se upotrebom podataka za čista jedinjenja, grupisana u datu pseudo-komponentu primenom Kay-ovog pravila mešanja (3.1).

Vrednosti parametra rastvorljivosti za pseudo-komponentu j izračunava se iz podataka za parametre rastvorljivosti čistih komponenata grupisanih u pseudo-komponentu, pomoću relacije :

$$\delta_j = \left(\frac{\sum_i x_i \delta_i^2 v_i^L}{\sum_i x_i v_i^L} \right)^{1/2} \quad (3.75)$$

Prema Chao-Seader modelu koeficijent fugaciteta u parnoj fazi se određuje preko Readlich-Kwong-ove jednačine stanja (3.18).

3.2.5 Analiza rezultata dobijenih pomoću termodinamičkih modela

Navedeni termodinamički modeli analizirani su upoređivanjem rezultata dobijenih korišćenjem modela i eksperimentalnih podataka preuzetih iz industrijskog eksperimenta [42]. Eksperimentalne vrednosti sastava recikl gasa i reformata određene su na izlaznim strujama iz separatora (Slika 2.26), korišćenjem standardnih metoda UOP 539-97 [52] i ASTM D5134-98 [32]. Radni uslovi u separatoru su 23 bar i 34°C. Vrednosti sastava parne i tečne faze za različite modele dobijeni su upotrebom Aspen Plus simulacionog paketa [38]. Uporedni prikaz rezultata sastava za parnu i tečnu fazu dat je u Tabelama 3.6 i 3.7.

Tabela 3.6 Uporedni prikaz eksperimentalnih i izračunatih vrednosti sastava parne faze

Komp.	Eksperim.	RK ¹	SRK ²	SRKBIP ³	BWRS ⁴	CS ⁵
H ₂	0.7147	0.7035	0.7149	0.7136	0.7057	0.7178
P ₁	0.1244	0.1083	0.1263	0.1278	0.1015	0.1295
P ₂	0.0709	0.0779	0.0688	0.0687	0.1015	0.0611
P ₃	0.0466	0.0600	0.0465	0.0465	0.0710	0.0474
P ₄	0.0295	0.0310	0.0295	0.0294	0.0101	0.0300
P ₅	0.0140	0.0192	0.0140	0.0140	0.0101	0.0142

¹RK- Redlich-Kwong, ²SRK- Soave-Redlich-Kwong uz zanemarivanje binarnih interakcionih parametara, ³SRKBIP - Soave-Redlich-Kwong upotrebom korelacija (realacija) za binarne interakcione parametre, ⁴BWRS - Benedict-Webb-Rubin-Starling, ⁵CS – Chao-Seader

Tabela 3.7 Uporedni prikaz eksperimentalnih i izračunatih vrednosti sastava tečne faze

	Eksperim.	RK	SRK	SRKBIP	BWRS	CS
H ₂	0.0000	0.0100	0.0000	0.0000	0.0453	0.0000
P ₁	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0181	0.0000
P ₂	0.0000	0.0010	0.0001	0.0001	0.0073	0.0002
P ₃	0.0049	0.0048	0.0048	0.0048	0.0045	0.0049
P ₄	0.0068	0.0067	0.0068	0.0068	0.0063	0.0070
P ₅	0.0146	0.0144	0.0145	0.0146	0.0136	0.0146
nP ₆	0.0587	0.0581	0.0588	0.0587	0.0546	0.0587
nP ₇	0.0245	0.0243	0.0245	0.0245	0.0228	0.0255
nP ₈	0.0061	0.0061	0.0060	0.0061	0.0057	0.0061
nP ₉₊	0.0031	0.0031	0.0031	0.0031	0.0029	0.0031
iP ₆	0.1373	0.1358	0.1373	0.1373	0.1276	0.1363
iP ₇	0.0877	0.0868	0.0878	0.0877	0.0815	0.0877
iP ₈	0.0313	0.0309	0.0312	0.0313	0.0290	0.0313
iP ₉₊	0.0048	0.0047	0.0048	0.0048	0.0044	0.0048
N ₆	0.0067	0.0066	0.0067	0.0067	0.0062	0.0067
N ₇	0.0057	0.0057	0.0059	0.0057	0.0053	0.0059
N ₈	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0025	0.0022
N ₉₊	0.0009	0.0009	0.0007	0.0009	0.0008	0.0009
A ₆	0.0415	0.0410	0.0425	0.0415	0.0386	0.0415
A ₇	0.1416	0.1400	0.1416	0.1416	0.1316	0.1416
A ₈	0.1850	0.1830	0.1850	0.1850	0.1719	0.1810
A ₉₊	0.2360	0.2333	0.2350	0.2360	0.2193	0.2400

¹RK- Redlich-Kwong, ²SRK- Soave-Redlich-Kwong uz zanemarivanje binarnih interakcionih parametara, ³SRKBIP - Soave-Redlich-Kwong upotrebom korelacija (realacija) za binarne interakcione parametre, ⁴BWRS - Benedict-Webb-Rubin-Starling, ⁵CS – Chao-Seader.

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabelama 3.6 i 3.7 može se zaključiti da Soave-Redlich-Kwong-ova jednačina stanja, sa i bez binarnih interakcionih parametara, kao i Chao-Seader model dobro opisuju ravnotežu para-tečnost pod ispitivanim radnim uslovima, što je u saglasnosti sa literaturnim rezultatima [23,53]. Benedict-Webb-Rubin-Starling-ova jednačina daje loše rezultate predviđanja sastava parne i tečne faze (naročito količine vodonika – čije prisustvo predviđa u tečnoj fazi). Upoređivanjem rezultata dobijenih za sastav parne faze iz eksperimentalno dobijenih vrednosti, sa vrednostima dobijenih simulacijom korišćenjem Chao-Seader-ovog modela, Soave-Redlich-Kwong-ove jednačine stanja u slučaju kada su zanemareni binarni interakcioni parametri i u slučaju kada su oni izračunati upotrebom ranije datih relacija, utvrđeno je da Soave-Redlich-Kwong-ova jednačina stanja u slučaju kada su zanemarene vrednosti binarnih interakcionih parametara daje nabolje rezultate (vrednost srednje relativne greške 0.80%), dok su vrednosti srednje relativne greške 1.13% za Soave-Redlich-Kwong-ovu jednačinu stanja sa vrednostima binarnih parametara dobijenih preko relacija, a za Chao-Seader model 3.29%. Na osnovu svega navedenog, Soave-Redlich-Kwong-ova jednačina stanja u kojoj su binarni interakcioni parametri zanemareni je dalje korišćena u proračunima procesa katalitičkog reforminga benzina.

3.3 Razvoj kinetičkog modela za proces katalitičkog reforminga benzina

Sledeća faza analize procesa katalitičkog reforminga benzina je razvijanje kinetičkog modela, koji će biti dovoljno detaljan da adekvatno opiše aktuelne osobine procesa. U ovom postupku neophodno je bilo prikupiti relevantne i pouzdane informacije iz različitih literarnih izvora. Jedna od značajnijih referenci je rad Little-a [12], posvećen isključivo procesu katalitičkog reforminga, u kojoj su date veoma značajne informacije vezane za rad industrijskih procesa katalitičkog reforminga benzina. Takođe, veliki broj referenci Antos [9], Maples [54], Weiszmann [55], Gates [56], Leprince [7] omogućio je uvid u rad različitih tipova katalitičkih reformera.

U literaturi postoji veliki broj radova [11,13,15,16,19-21,31,57] u kojima se proučava hemizam procesa katalitičkog reforminga benzina. Detaljna studija koja klasifikuje različite tipove reakcija data je u radu Hettinger-a i saradnika [57]. Ova publikacija se smatra osnovnom studijom u polju kinetike procesa katalitičkog reforminga benzina, s obzirom da predstavlja prvi pokušaj da se istraže relativne brzine različitih reakcija u opsegu temperatura

i pritisaka prisutnih u realnim industrijskim postrojenjima. Radovi Zaera-e [15] i Davis-a [16] daju detaljan prikaz mehanizama odvijanja reakcija na samoj površini katalizatora. Informacije dobijene proučavanjem kinetike procesa katalitičkog reforminga benzina, pokazale su se kao veoma značajne za formulisanje modela, određivanje kinetičkih parametra, kao i verifikaciju i validaciju modela.

Od trenutka uvođenja procesa katalitičkog reforminga benzina u sistem prerade nafte (40-tih godina prošlog veka) razvijen je veći broj modela s ciljem da se predvidi kvalitet i količina proizvoda za različite radne uslove i sastave šarže.

U prvim pokušajima modelovanja procesa katalitičkog reforminga benzina, istraživači su se suočavali sa problemom preciznog određivanja, kako sastava šarže, tako i sastava proizvoda. S obzirom na to da u reakcionoj smeši egzistira oko 300 jedinjenja koja podležu različitim vrstama konsektivno-paralelnih reakcija, određivanje sastava predstavljalo je veliki problem [21]. Značajan napredak u matematičkom modelovanju procesa katalitičkog reforminga benzina, kao i ostalih rafinerijskih procesa, usledio je nakon razvoja metoda koje su omogućile da se detaljnije analizira sastav šarže i proizvoda. Takođe, upotreba računara u rešavanju kompleksnih matematičkih proračuna dalje je doprinela pouzdanom modelovanju ovog procesa.

Glavne reakcije koje se odvijaju u procesu katalitičkog reforminga benzina su: dehidrogenovanja naftena, izomerizacija parafina i naftena, dehidrociklizacija, hidrokrekovanje i hidrogenoliza parafina. Odgovarajući kinetički model je esencijalan za efikasno opisivanje procesa u širokom opsegu operativnih promenljivih. Procesni parametri, kao npr. ulazne temperature reakcione smeše u reaktore, imaju veliki uticaj na osobine proizvoda (prinos težih ugljovodonika, oktanski broj, količina benzena itd). Tačnost predviđanja uticaja operativnih promenljivih na osobine proizvoda u velikoj meri zavise od sposobnosti kinetičkog modela da opiše realnu kinetiku procesa.

Zbog važnosti kinetičkog modela tokom izrade ovog rada akcenat je stavljen i na prikupljanje informacija o različitim tipovima modela dostupnim u literaturi.

Prema načinu na koji su definisani kinetički modeli u procesu katalitičkog reforminga benzina mogu se svrstati u tri osnovna tipa:

1. Korelacioni modeli:

Kod ovog tipa modela, kinetika procesa je definisana upotrebom jednostavnih relacija definisanih regresijom operativnih podataka dobijenih iz oglednih (pilot) ili industrijskih postrojenja. Za ovaj tip modela je karakteristično da model ne zahteva nikakve

informacije o hemizmu procesa. Nezavisne veličine procesa kao što su: sastav i protok šarže, ulazne temperature reakcione smeše u reaktore, odnos molskih udela vodonika i ugljovodonika na ulazu u reaktorski sistem, korelisane su prema zavisnim promenljivim veličinama: oktanskom broju, prinosu ugljovodonika sa više od pet C-atoma i prinosu vodonika. Nedostatak ove vrste modela ogleda se u činjenici, da je primenljivost dobijenih relacija ograničena na opseg u kojem se kreću eksperimentalni podaci upotrebljeni za određivanje parametara modela. Izvan datog opsega relacije su veoma nepouzidane i samim tim imaju veoma malu primenu.

2. Pseudo-kinetički modeli:

Za ovaj tip modela karakteristično je da se koristi matematički opis hemijskih reakcija, koje se odvijaju u procesu katalitičkog reforminga benzina. S obzirom, da u sistemu više stotina jedinjenja učestvuje u reakcijama, u cilju redukovanja kompleksnosti sistema, u pseudo-kinetičkom modelu različita jedinjenja su grupisana u pseudo-komponente. Skoro svi modeli ovoga tipa koji su razvijeni do sada, međusobno se razlikuju po strategiji za grupisanje komponenti. U prvom pokušaju modelovanja kinetike katalitičkog reforminga benzina sva jedinjenja iz reakcione smeše grupisana su u jednu pseudo-komponentu. Smith [58] je prvi prepoznao različite vrste jedinjenja koja postoje u reakcionoj smeši. U Smith-ovom modelu sva jedinjenja su grupisana u tri osnovne pseudo-komponente: parafine, naftene i arome. Međutim, u okviru svake od pseudo-komponenta, razlike u broju C-atoma među jedinjenjima nisu uzete u razmatranje, tako da detaljnije određivanje kvaliteta nije moguće. Ova činjenica onemogućava primenu Smith-ovog modela za optimizaciju procesa. Dalje, Krane i saradnici [59] su razvili model u kome je reakciona smeša grupisana u dvadeset pseudo-komponenti. Prilikom definisanja pseudo-komponenti Krane i saradnici su uzeli u razmatranje prisustvo jedinjenja sa različitim brojem C-atoma, kao i razlike u vrsti jedinjenja (parafini, nafteni i aromati). U ovom modelu kinetika procesa definisana je preko 53 elementarne reakcije pseudoprvo reda. Henningsen i Bundgaard-Nielson [60] proširili su Krane-ov model definišući konstantu brzine reakcije preko Arrhenius-ovog izraza. Ovaj pristup razmatra uticaj radne temperature reaktora na brzinu reakcija. Ancheyta i saradnici su predložili nekoliko modela [61-64] kojima su unapredili Krane-ov model, uvodeći u reakcionu šemu detaljniji opis reakcija hidrokrekovanja. Međutim, kao i u slučaju Krane-ovog modela, konstante brzina u ovim modelima nisu temperaturno zavisne, tako da ovi modeli ne

uzimaju u razmatranje uticaj temperature na brzinu reakcija. Znatno doprinose kinetičkom modelovanju dali su Jenkins i Stephens [65] koji su prvi uveli u razmatranje dezaktivizaciju katalizatora tokom odvijanja reakcija, kao i Kugelman [35] koji je prvi razmatrao ravnotežne odnose između komponenata u reakcionoj smeši. Padmavathi i saradnici [53] razvili su model, za koji je karakteristično da su reakcije dehidrogenovanja i dehidrociklizacije modelovane kao povratne reakcije.

Karakteristika svih navedenih modela je da su uspostavljeni kao pseudohomogeni modeli, koji ne uzimaju u razmatranje katalitičku prirodu reakcija.

Kmak i Stuckey [66], iz Exxon-ovog istraživačkog centra, predstavili su model koji je uključio i katalitičku prirodu reakcija, definišući reakcije preko Langmuir-Hinshelwood-ove kinetike.

Sledeća dva literaturna izvora, odnose se na najviše korišćene radove u oblasti modelovanja kinetike katalitičkog reforminga benzina, upotrebom heterogenih izraza za brzinu reakcije.

Prvi izvor se odnosi na istraživanja izvedena u Mobil-ovoj istraživačkoj laboratoriji. Ramage i saradnici [20,21,67,68] su predstavili veći broj radova u kojima su prikazali razvoj modela zasnovanog na eksperimentalnim podacima dobijenim iz oglednog (pilot) postrojenja za katalitički reforming benzina.

Drugi izvor je vezan za radove Froment-a i saradnika [13,19,69-71], koji su razvili modele koristeći laboratorijske reaktore. Klein i saradnici [27,28] predstavili su pristup, koji koristi kombinaciju grafičke teorije i Monte-Carlo metode u cilju grupisanja jedinjenja u sintetičku reakcionu smešu.

3. Detaljan kinetički modeli: Joshi i Klein [72] predložili su postulate za razvoj detaljnog kinetičkog modela. Ovaj tip modela umesto pseudo-komponentata u kinetičkim jednačinama koristi realna jedinjenja. Sotelo-Boysa i Froment [73] prikazali su razvoj detaljnog modela koristeći samo izvestan broj jedinjenja koja postoje u reakcionoj smeši. Takođe, važno je napomenuti da je za određivanje „pravih“ parametra modela potreban izuzetno veliki broj eksperimentalnih merenja, tako da ovaj model nije našao primenu u modelovanju procesa katalitičkog reforminga benzina.

Osnovna karakteristika svih navedenih modela, bez obzira da li su oni korelacioni, pseudo-kinetički ili detaljni kinetički, je da parametri u kinetičkom modelu zavise od sastava

šarže, osobina katalizatora, procesnih uslova i dizajna reaktora. Iz navedenog se vidi da opšti kinetički model za proces katalitičkog reforminga ne postoji. Većina modela je razvijena korišćenjem laboratorijskih reaktora, pri čemu je upotrebljen samo mali broj jedinjenja koja egzistiraju u realnoj reakcionoj smeši u industrijskom procesu.

Iz svega izloženog jasna je potreba za modelom koji bi adekvatno opisao kinetiku u industrijskim procesima. S obzirom da je opšti model za kinetiku procesa katalitičkog reforminga benzina izuzetno teško razviti, zbog prisustva velikog broja jedinjenja (preko 300) i nedovoljnog poznavanja mehanizma kinetike, u ovoj doktorskoj disertaciji razvijen je opšti okvir za matematičko modelovanje kinetike procesa katalitičkog reforminga benzina. Model je razvijen za industrijski proces, s ciljem da se podaci dobijeni sa industrijskog postrojenja koriste za određivanje parametara kinetičkog modela. Na ovaj način, eksperimentalni podaci određeni u industrijskom postrojenju, zajedno sa saznanjima vezanim za razumevanje hemizma procesa, iskorišćeni su za uspostavljanje kinetičkog modela procesa katalitičkog reforminga benzina.

Šarža nafte u procesu katalitičkog reforminga benzina sastavljena je od normalnih i izoparafina, naftena sa pet i šest ugljenikovih atoma u prstenu i aromata sa šest ugljenikovih atoma u prstenu. Na osnovu gasnohromatografske analize tipične šarže u procesu katalitičkog reforminga benzina, ustanovljeno je prisustvo više od 300 jedinjenja [20], u kojima se broj ugljenikovih atoma u molekulima kreće od 5 do 12. S obzirom, na veliki broj jedinjenja, detaljan kinetički model koji uzima u obzir sva jedinjenja i reakcije bio bi isuviše složen za implementaciju. Iz tog razloga se, za matematičko modelovanje kompleksnih sistema sa više stotina jedinjenja koriste pseudo-kinetički modeli, u kojima je reakciona smeša definisana preko karakterističnih reaktivnih grupa, kojima je opisana kinetika procesa. Pseudo-kinetički modeli su se pokazali kao veoma pouzdani pri opisivanju kompleksnih odnosa između procesnih veličina i brzina reakcija.

Prilikom definisanja modela, potrebno je pre svega definisati nivo kompleksnosti modela. Isuviše detaljan model opisan je velikim brojem nepoznatih parametara, za čije je određivanje potreban izuzetno veliki broj eksperimentalnih podataka. Problem je posebno izražen, kada se podaci dobijeni u industrijskom eksperimentu koriste da bi se odredili parametri modela. Međutim, ako je model isuviše pojednostavljen, on neće biti sposoban da se dobro usaglasi sa eksperimentalno dobijenim vrednostima. Nivo informacija koji treba uključiti u model da bi se on usaglasio sa eksperimentalnim podacima je jedno od najčešćih i najznačajnijih pitanja u modelovanju. Za proces katalitičkog reforminga benzina

kompleksnost modela do izvesne mere zavisi od broja pseudo-komponenta koje su uključene u model, ali i od vrste i broja reakcija.

Kinetički model je razvijen upotrebom procedure koju se definisali Edgar i saradnici [26]. Razvoj kinetičkog modela podeljen je u tri glavne faze:

- (i) definisanje problema;
 - a. formulisanje kinetike
 - b. postavljanje modela reaktora
 - c. planiranje i izvođenje industrijskog eksperimenta
- (ii) primena numeričkih postupaka i
 - a. definisanje modela
 - b. određivanje parametra modela
- (iii) verifikacija, validacija i primena modela.

3.3.1 Definisane problema

U ovom delu teze izložen je postupak za definisanje problema koji obuhvata sledeće korake: formulisanje kinetičkog modela, definisanje modela reaktora, kao i planiranje i izvođenje eksperimenta.

3.3.1.1 Formulisanje kinetičkog modela

U drugom poglavlju teze dat je prikaz reakcija koje se odigravaju u procesu katalitičkog reforminga benzina. Međutim, neke od navedenih reakcija imaju veoma male brzine pri industrijskim uslovima, tako da se njihov uticaj na količinu i kvalitet proizvoda može zanemariti. Takođe, brzina reagovanja izvesnog broja reaktanata iste reakcione klase može biti izuzetno mala, dok je za drugi deo reaktanata ona umerena ili čak veoma velika. Prilikom konstruisanja modela, reakcije čiji je uticaj na kvalitet i količinu proizvoda neznatan, isključene su iz kinetičke šeme.

U procesu katalitičkog reforminga benzina, svako od jedinjenja može učestvovati u nekoliko vrsta reakcija. Tako, na primer, parafini podležu sledećim vrstama reakcija: izomerizaciji, dehidrociklizaciji, hidrokrekovanju i hidrogenolizi. Izoparafini imaju veće vrednosti oktanskog broja nego normalni parafini. Zbog toga su reakcije izomerizacije veoma poželjne u procesu katalitičkog reforminga benzina. Reaktivnost parafina u reakcijama izomerizacije je veća što je veći broj C-atoma u strukturi parafina [63]. Takođe, brzina

reakcija izomerizacije raste sa povećanjem temperature [13]. Međutim, uticaj pritiska na reakcije izomerizacije je zanemarljiv [21].

Reakcije dehidrociklizacije su najkritičnije reakcije u procesu katalitičkog reforminga benzina. Konverzija parafina u naftene raste sa povećanjem broja C-atoma u strukturi jedinjenja. Froment i saradnici, eksperimentalno su odredili vrednosti brzina reakcija dehidrociklizacije za parafine sa šest [13] i sedam [71] C-atoma, pri čemu su zaključili da su reakcije formiranja ciklične strukture, kao i reakcije krekovanja najsporije reakcije kojima podležu parafini. Froment i saradnici [71] su utvrdili da n-heptan mnogo lakše formira cikličnu strukturu nego n-heksan. Ovu razliku u brzinama formiranja ciklične strukture pripisali su razlici u stabilnosti odgovarajućeg intermedijera, kao i broju mogućih opcija (puteva) za stvaranje ciklične strukture. Ancheyeta i saradnici [63] utvrdili su da teži parafini, tj. parafini sa većim brojem C- atoma, mnogo lakše obrazuju cikličnu strukturu i ovo ponašanje su pripisali razlici u verovatnoći formiranja ciklične strukture, koja raste sa povećanjem molarne mase parafina. Prema Froment-u i saradnicima [13], i-heksan ne podleže reakcijama dehidrociklizacije. Takođe, prema istraživanjima Lui i saradnika [74], brzina reakcije dehidrociklizacije i-heptana je zanemarljiva u odnosu na brzinu reakcije dehidrociklizacije n-heptana. Na bazi zaključaka o reaktivnost i-heksana i i-heptana do kojih su došli Froment i saradnici [13] i Lui i saradnici [74], očekivano je da i-okatni imaju manju reaktivnost od n-oktana. Međutim, prema istraživanjima Ako i Susa [75] brzina dehidrociklizacije i-oktana je mnogo veća nego n-oktana. Treba napomenuti da je zaključak do koga su došli uslovljen rezultatima eksperimenta izvedenih na pritisku od 1.8 atm i u temperaturnom opsegu između 573-673 K. Navedeni uslovi pod kojima su izvođeni eksperimenti, veoma su daleko od tipičnih industrijskih radnih uslova.

S obzirom na sve navedeno, zaključak do koga su došli Ako i saradnici treba uzeti sa rezervom, pre svega zato što se njihov zaključak ne slaže sa teorijama Froment [71] i Ancheyeta [63], tako da je kinetička šema za reakcije dehidrociklizacije konstruisana uz pretpostavku da normalni parafini sa šest i više C-atoma podležu reakcijama dehidrociklizacije, kao i izoparafini sa osam i više C-atoma.

Reakcijama hidrokrekovanja i hidrogenolize stvaraju se najmanje poželjni proizvodi u odnosu na proizvode ostalih reakcija. Reakcije hidrokrekovanja su karakteristične po stvaranju parafina sa tri ili četiri C-atoma, što dovodi do opadanja prinosa reformata [13]. Reakcije hidrogenolize, kako je pokazao Sinfelt [76], su nasumične i obrazuju više jedinjenja sa jednim ili dva C-atoma. Ove reakcije takođe dovode do smanjenja prinosa reformata. Zbog

identičnosti reaktanata koje učestvuju u ovoj vrsti reakcija i nemogućnosti da se napravi jasna razlika u dobijenim proizvodima, reakcije hidrokrekovanja i hidrogenolize u razvijenoj kinetičkoj šemi grupisane su u jednu reakcionu klasu - u tzv. krekovanje.

Nafteni podležu sledećim vrstama reakcija: dehidrogenovanju, izomerizaciji, hidrokrekovanju i hidrogenolizi [65].

Reakcije konvertovanja naftena u aromate su primarne reakcije naftena i najbrže od svih reakcija koje se odigravaju u procesu katalitičkog reforminga benzina. Reaktivnost naftena u reakcijama dehidrogenovanja raste sa povećanjem broja C-atoma u strukturi molekula [65]. Izomerizacija naftena sa pet ugljenikovih atoma u prstenu (alkilciklopentana) u naftene sa šest ugljenikovih atoma u prstenu (alkilcikloheksane) je slična reakciji izomerizacije parafina, kako po brzini, tako i po mehanizmu kojim se odvija. Prilikom definisanja pseudo-komponentata (reaktivnih grupa) alkilciklopentani i alkilcikloheksani su grupisani u molekulsku klasu naftena, tako da reakcije izomerizacije naftena nisu uključene u kinetičku šemu. Reakcije izomerizacije naftena su slabo egzotermne, tako da imaju zanemarljiv uticaj na promenu temperature u reaktoru [35]. S obzirom, da su koncentracije naftena manje, usled njihovog vrlo brzog konvertovanja u aromate [71], reakcije krekovanja naftena po svom obimu su zanemarljive u odnosu na slične reakcije koje se odvijaju kod parafina. Usled sporog odvijanja ove reakcije, nisu uključene u kinetičku šemu i nemaju značajniji efekat na ponašanje sistema i na krajnji proizvod.

Aromati podležu samo reakcijama hidroalkilacije [65]. Ostale reakcije aromata su zanemarene, s obzirom na to da aromati slabo podležu reakcijama krekovanja i hidrogenovanja. Reakcije hidroalkilacije aromata do odgovarajućih aromata, koji sadrži manji broj ugljenikovih atoma u strukturi molekula, po svom broju su zanemarljive u odnosu na ostale primarne reakcije [65] u procesu katalitičkog reforminga benzina, tako da su i ove reakcije isključene iz kinetičke šeme. Izabrana kinetička šema je konstruisana na osnovu prethodnih razmatranja i data je u Tabeli 3.8.

U datoj kinetičkoj šemi, pretpostavljeno je da su reakcije između pseudo-komponentata elementarne i da su brzine reakcija, funkcije parcijalnih pritisaka pseudo-komponentata i vodonika. Reakcije dehidrogenovanja naftena, izomerizacije parafina i dehidrociklizacije parafina tretirane su kao povratne reakcije. Konstanta hemijskih ravnoteža za sve povratne reakcije određena je pomoću sledeće procedure. Bilo koja elementarna povratna reakcija može se prikazati jednačinom:



gde su: A , B , C i D - reaktanti i proizvodi reakcije, a a , b , c i d - stehiometrijski koeficijenti.

Tabela 3.8 Kinetička šema procesa katalitičkog reforminga benzina

Dehidrogenovanja	Izomerizacija	Dehidrociklizacija	
$N_6 \leftrightarrow A_6 + 3H_2$	$nP_6 \leftrightarrow iP_6$	$nP_6 \leftrightarrow N_6 + H_2$	$iP_8 \leftrightarrow N_8 + H_2$
$N_7 \leftrightarrow A_7 + 3H_2$	$nP_7 \leftrightarrow iP_7$	$nP_7 \leftrightarrow N_7 + H_2$	$iP_{9+} \leftrightarrow N_{9+} + H_2$
$N_8 \leftrightarrow A_8 + 3H_2$	$nP_8 \leftrightarrow iP_8$	$nP_8 \leftrightarrow N_8 + H_2$	
$N_{9+} \leftrightarrow A_{9+} + 3H_2$	$nP_{9+} \leftrightarrow iP_{9+}$	$nP_{9+} \leftrightarrow N_{9+} + H_2$	
Krekovanje			
$nP_{9+} + H_2 \leftrightarrow nP_8 + P_1$	$nP_7 + H_2 \leftrightarrow nP_6 + P_1$	$iP_{9+} + H_2 \leftrightarrow iP_6 + P_3$	$iP_7 + H_2 \leftrightarrow iP_6 + P_1$
$nP_{9+} + H_2 \leftrightarrow nP_7 + P_2$	$nP_7 + H_2 \leftrightarrow P_5 + P_2$	$iP_{9+} + H_2 \leftrightarrow P_5 + P_4$	$iP_7 + H_2 \leftrightarrow P_5 + P_2$
$nP_{9+} + H_2 \leftrightarrow nP_6 + P_3$	$nP_7 + H_2 \leftrightarrow P_4 + P_3$	$iP_8 + H_2 \leftrightarrow iP_7 + P_1$	$iP_7 + H_2 \leftrightarrow P_4 + P_3$
$nP_{9+} + H_2 \leftrightarrow P_5 + P_4$	$nP_6 + H_2 \leftrightarrow P_5 + P_1$	$iP_8 + H_2 \leftrightarrow iP_6 + P_2$	$iP_6 + H_2 \leftrightarrow P_5 + P_1$
$nP_8 + H_2 \leftrightarrow nP_7 + P_1$	$nP_6 + H_2 \leftrightarrow P_4 + P_2$	$iP_8 + H_2 \leftrightarrow P_5 + P_3$	$iP_6 + H_2 \leftrightarrow P_4 + P_2$
$nP_8 + H_2 \leftrightarrow nP_6 + P_2$	$nP_6 + H_2 \leftrightarrow 2P_3$	$iP_8 + H_2 \leftrightarrow 2P_4$	$iP_6 + H_2 \leftrightarrow 2P_3$
$nP_8 + H_2 \leftrightarrow P_5 + P_3$	$iP_{9+} + H_2 \leftrightarrow iP_8 + P_1$		
$nP_8 + H_2 \leftrightarrow 2P_4$	$iP_{9+} + H_2 \leftrightarrow iP_7 + P_2$		

Izraz za konstantu ravnoteže reakcije date jednačinom (3.76) opisan je jednačinom :

$$K = \frac{a_C^{c/a} \cdot a_D^{d/a}}{a_A \cdot a_B^{b/a}} \quad (3.77)$$

gde su: K - konstanta ravnoteže, a a_A , a_B , a_C , i a_D - aktivnosti reaktanata i proizvoda.

Aktivnost reaktanata i proizvoda može se izraziti preko koeficijenata aktivnosti i parcijalnih pritisaka :

$$a_i = \gamma_i P_i \quad (3.78)$$

gde su: γ_i - koeficijent aktivnosti (Pa^{-1}) komponente i , a P_i - parcijalni pritisak komponente i (Pa).

Sada se konstanta ravnoteže može izraziti jednačinom :

$$K = \frac{\gamma_C^{c/a} \cdot \gamma_D^{d/a}}{\gamma_A \cdot \gamma_B^{b/a}} \cdot \frac{P_C^{c/a} \cdot P_D^{d/a}}{P_A \cdot P_B^{b/a}} = K_\gamma \cdot K_P \quad (3.79)$$

gde su: K_γ - konstanta ravnoteže koeficijenata aktivnosti (Pa)ⁿ, a K_p - konstanta ravnoteže pritiska (Pa)^m.

Vrednost konstante ravnoteže može se odrediti korišćenjem jednačine :

$$RT \ln(K) = -\Delta G = -(\Delta H - T\Delta S) \quad (3.80)$$

gde su: ΔG - slobodna molarna Gibbs-ova energija gasne smeše (J/kmol), ΔH – molarna entalpija gasne smeše (J/kmol), temperatura (K) , a ΔS – molarna entropija gasne smeše (J/kmol·K).

U ovom radu pretpostavljeno je da se gasovita smeša može opisati kao idealan gas, tako da je ravnotežna konstanta koeficijenata aktivnosti ima jediničnu vrednost, odnosno numerička vrednost konstante ravnoteže jednaka je vrednosti ravnotežne konstante pritiska (K_p). Ravnotežna konstanta pritiska zavisi samo od temperature sistema. Temperaturna zavisnost može se odrediti preko van't Hoff –ovog izraza datog jednačinom ([77]):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_{Rx}(T)}{R \cdot T^2} = \frac{\Delta H_{Rx}^o(T_R) + \int_{T_R}^T C_p(T) dT}{RT^2} \quad (3.81)$$

gde su: $\Delta H_{Rx}(T)$ - toplota reakcije na temperaturi sistema T (J/kmol), $\Delta H_{Rx}^o(T_R)$ - toplota reakcije na referentnoj temperaturi T_R (J/kmol), a C_p - toplotni kapacitet reakcione smeše (J/kmol/K).

Integraljenjem jednačine (3.81), uz pretpostavku da se promena toplotnog kapaciteta sa temperaturom može zanemariti, konstanta ravnoteže za bilo koju temperaturu može se odrediti iz izraza:

$$K(T) = K(T_1) \exp \left[\frac{\Delta H_{Rx}(T_R)}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3.82)$$

gde je: T_1 temperatura na kojoj je određena konstanta ravnoteže (K), koja je u ovom slučaju jednaka standardnoj temperaturi procesa katalitičkog reforminga benzina.

U Tabeli 3.9 prikazane su vrednosti ravnotežnih konstanti reakcija u procesu katalitičkog reforminga benzina.

U reakcijama katalitičkog reforminga benzina selektivnost se značajno menja između molekula sa šest, sedam i osam C- atoma iste molekulske klase, dok se selektivnost molekula koji imaju više od osam C-atoma ne menja značajno. Kugelman [35] smatra da je ovo posledica sličnosti u reakcijama aromatizacije. Svi do sada objavljeni matematički modeli [13,19,58,59,60-68] pretpostavljaju da su energije aktivacije identične za sve reakcije iste

reakcione klase. Međutim, s obzirom na vrednosti energije aktivacije koje su objavljene u radovima Froment-a i saradnika [13,71] ova pretpostavka u ovom radu nije usvojena. Froment i saradnici [13] su eksperimentalno odredili energije aktivacije za reakcije koje se dešavaju u procesu katalitičkog reforminga benzina koristeći u eksperimentima samo ugljovodonike sa šest C-atoma. Takođe, odredili su i energije aktivacije za reakcije katalitičkog reforminga benzina za jedinjenja sa sedam C-atoma. Upoređivanjem vrednosti energija aktivacije do kojih su došli Froment i saradnici (Tabela 3.10), dolazi se do zaključka da se dobijene vrednosti energije aktivacije za jedinjenja sa šest i sedam C- atoma dosta razlikuju za istu reakcionu klasu, osim za reakcije krekovanja.

Tabela 3.9 Konstante hemijske ravnoteže

Reakcije	K_p (773.15 K)	Jedinica	ΔH_r (kJ/kmol)
$N_6 \leftrightarrow A_6 + 3H_2$	70437.3086	atm ³	206042.8285
$N_7 \leftrightarrow A_7 + 3H_2$	1706326.1	atm ³	201731.7124
$N_8 \leftrightarrow A_8 + 3H_2$	8476751.35	atm ³	203344.2951
$N_{9+} \leftrightarrow A_{9+} + 3H_2$	32511972.7	atm ³	191182.0506
$nP_6 \leftrightarrow iP_6$	1.02320227	-	-7220.540362
$nP_7 \leftrightarrow iP_7$	0.76284955	-	-6180.398136
$nP_8 \leftrightarrow iP_8$	0.70367737	-	-7435.462647
$nP_{9+} \leftrightarrow iP_{9+}$	1.10748818	-	-6433.832538
$nP_6 \leftrightarrow N_6 + H_2$	1.29261336	atm	59983.67257
$nP_7 \leftrightarrow N_7 + H_2$	1.39141946	atm	51244.76956
$nP_8 \leftrightarrow N_8 + H_2$	0.8704456	atm	39116.44748
$nP_{9+} \leftrightarrow N_{9+} + H_2$	0.75853236	atm	42850.52429
$iP_8 \leftrightarrow N_8 + H_2$	1.2369953	atm	46551.90986
$iP_{9+} \leftrightarrow N_{9+} + H_2$	0.68491238	atm	49284.35707

Tabela 3.10 Uporedni prikaz eksperimentalno određenih vrednosti energija aktivacije (E_A)

Vrsta reakcije	Dehidrogenovanje		Izomerizacija		Dehidrociklizacija		Krekovanje	
	[13]	[71]	[13]	[71]	[13]	[71]	[13]	[71]
E_A (kJ/mol)	-	42.6	154.3	87.75	291.3	256.4	259.8	256.4

Kako bi u matematički model uključili navedenu karakteristiku sistema, energije aktivacije su tretirane zasebno za različite reakcione i molekulske klase, što je tokom izrade rada detaljno i razmatrano [78]. Energije aktivacije povratnih reakcija definisane su prema vrsti reakcija i prema broju C-atoma komponenata koje učestvuju u reakcijama. S obzirom,

da se selektivnost ne menja značajno kod komponenata koje imaju osam i više ugljenikovih atoma [35], a koji učestvuju u reakcijama iste vrste, pretpostavljeno je da su energije aktivacije identične za istu vrstu reakcije. Za nepovratne reakcije krekovanja pretpostavljeno je da sve reakcije imaju istu vrednost energije aktivacije.

Za sve reakcije koje se odvijaju u procesu katalitičkog reforminga benzina je pretpostavljeno da su elementarne i da su u funkciji od parcijalnih pritisaka komponenata, koje učestvuju u reakciji. Takođe, reakcije dehidrogenovanja, izomerizacije i dehidrociklizacije tretirane su kao povratne hemijske reakcije, dok su reakcije krekovanja tretirane kao nepovratne reakcije.

U Tabeli 3.11 prikazani su izrazi za brzinu reakcija koje se odvijaju u procesu katalitičkog reforminga benzina.

Tabela 3.11 Brzine reakcija za proces katalitičkog reforminga benzina

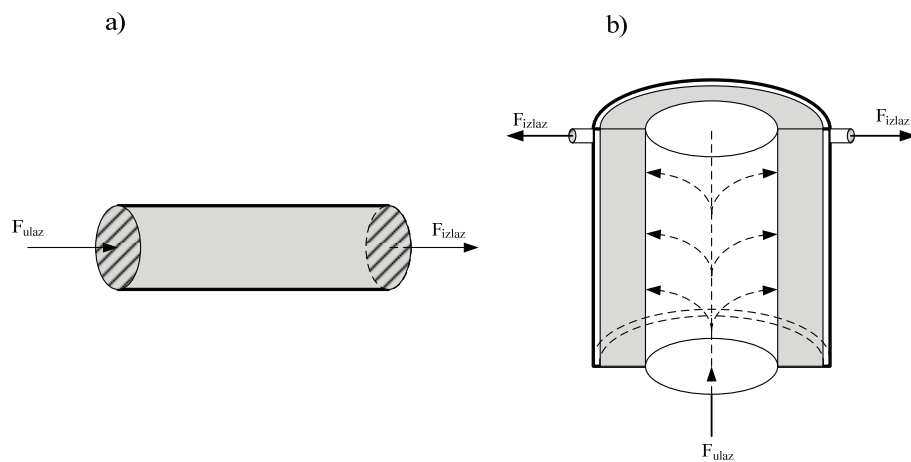
Vrsta reakcije	Brzina Reakcije
Dehidrogenovanje	$r_{dehidrogenovanje} = A \cdot e^{-E_a/RT} \left(P_{N_x} - \frac{P_{A_x} \cdot P_{H_2}^3}{K_{eq}} \right)$
Izomerizacija	$r_{izomerizacija} = A \cdot e^{-E_a/RT} \left(P_{nP_x} - \frac{P_{iP_x}}{K_{eq}} \right)$
Dehidriciklizacija	$r_{dehidrociklizacija} = A \cdot e^{-E_a/RT} \left(P_{nP_x} - \frac{P_{N_x} \cdot P_{H_2}}{K_{eq}} \right)$ $r_{dehidrociklizacija} = A \cdot e^{-E_a/RT} \left(P_{iP_x} - \frac{P_{N_x} \cdot P_{H_2}}{K_{eq}} \right)$
Krekovanje	$r_{izomerizacija} = A \cdot e^{-E_a/RT} \cdot P_{nP_x} \cdot P_{H_2}$ $r_{izomerizacija} = A \cdot e^{-E_a/RT} \cdot P_{iP_x} \cdot P_{H_2}$

3.3.1.2 Model reaktora

Reakcije u procesu katalitičkog reforminga benzina odvijaju se u cevnim reaktorima, koji se na osnovu pravca ulaska šarže u reaktor mogu podeliti u dva tipa: aksijalni i radijalni (Slika 3.4). U aksijalnom tipu reaktora (Slika 3.4a) reakciona smeša se kreće paralelno sa pravcem ose simetrije (aksijalan pravac). Za ovaj tip reaktora karakterističan je veliki pad pritiska [7], zbog čega su oni i zamenjeni efikasnijim radijalnim reaktorima (Slika 3.4b).

Radijalni reaktori sastavljeni su od dva koaksijalno postavljena cilindra i za njih je karakterističan veoma mali pad pritiska. Takođe, kod radijalnog tipa reaktora odnos prečnika prema dužini reaktora je veći od 5 [7].

Bez obzira da li je u pitanju aksijalni ili radijalni tip, pri modelovanju reaktora u procesu katalitičkog reforminga benzina može se pretpostaviti da su disperzioni efekti u aksijalnom i radijalnom pravcu zanemarljivi. Ova pretpostavka se opravdava činjenicom da je prečnik reaktora mnogo veći od prečnika čestice katalizatora [79]. Efekti vezani za difuziju reaktanata u česticu katalizatora grupisani su zajedno sa pravim kinetičkim parametrima. Takođe, nema razmene toplote između gasa unutar reaktora i okoline tj. reaktor radi u adijabatskom režimu.



Slika 3.4 Šematski prikaz cevnih reaktora: a) aksijalni; b) radijalni

Iz svega navedenog, reaktor se može matematički opisati kao adijabatski idealni cevni reaktor:

- Maseni bilans:

$$\frac{dF_i}{dW} = r_i \quad (3.83)$$

- Energetski bilans

$$\frac{dT}{dW} = \frac{\sum r_i \cdot \Delta H_{f,i}}{\sum F_i \cdot C_{p,i}} \quad (3.84)$$

gde su: F_i - molski protok komponente i (kmol/h), W - masa katalizatora (kg), r_i - ukupna brzina reagovanja komponente i (kmol/kg_{cat}·h), ΔH_{fi} - toplota formiranja komponente i na temperaturi reakcije (J/kmol), a C_{pi} - toplotni kapacitet komponente i (J/kmol·K).

3.3.1.3 Planiranje i izvođenje eksperimenta

Kvalitet modela uglavnom zavisi od preciznosti kojom su određeni parametri modela, dok su numeričke vrednosti parametara modela funkcije kvaliteta podataka dobijenih u eksperimentu. Zbog toga, u cilju dobijanja što preciznije vrednosti promenljivih koje se koriste za usklađivanje modela sa eksperimentalnim podacima, planiranje eksperimenta je izuzetno važno.

Industrijski eksperiment je izvršen u postrojenju Platforminga S-300 Rafinerije Nafta Pančevo za potrebe projekta [42] prema metodologiji predloženoj u literaturi [80]. Procesne veličine, kao što su temperatura na ulazima i izlazima iz reaktora, pad pritiska u reaktorima i pećima, zapreminski protoci šarže, recikl gas kao i protok reformata, dobijeni su očitavanjem sa mernih instrumenata na samom postrojenju.

Šematski prikaz postrojenja, kao i merna mesta sa kojih su očitavani procesni parametri prikazani su na slici 3.5.

Posmatrani proces katalitičkog reforminga benzina, prikazan na Slici 3.5, sastavljen je od tri adijabatska reaktora sa pećima između njih. Industrijski eksperiment je dizajniran tako da se ulazna temperatura u svaki od reaktora menja jedna za drugom. Posle svake promene temperature, 24 časa se vrši merenje sastava i procesnih veličina. Zapreminski protok na vrhu i dnu kolone (DA-302), kao i recikl gasa na izlasku iz kompresora (GB-302) nije stalan, već fluktuiraju oko stacionarnog stanja. S obzirom na ovu činjenicu, vrednosti navedenih zapreminskih protoka određene su kao srednje vrednosti protoka očitane na mernim uređajima na svaki minut, zatim 15 min pre uzimanja uzorka šarže, reformata i gasa, kao i 15 min posle. Na ovaj način određena je srednja vrednost protoka, koja je u proračunima usvojena kao stacionarna vrednost. Merenja su vršena u intervalu od sedam dana, odnosno u periodu za koji se smatra da je aktivnost katalizatora konstantna. Uzorkovanje šarže, reformata i gasa je izvršeno na mernim mestima prikazanim na Slici 3.5. Nakon toga, uzorci šarže i reformata su analizirani u Laboratoriji Rafinerije Nafta Pančevo, korišćenjem metode gasne hromatografije ASTM D5134 („PIONA“) [32] i ASTM D6839 [81]. Metoda ASTM D6839 prikazuje sastav po realnim jedinjenjima, međutim izvestan broj jedinjenja koji se nalazi u šarži i reformatu ostaje neidentifikovan. Ova metoda je korišćena da bi se proverili rezultati dobijeni „PIONA“ analizom. Za sve operative uslove posmatrana su po tri seta uzorka, koji su obrađeni u industrijskom eksperimentu.

Bez obzira na procedure koje su preduzete da bi se osigurao kvalitet industrijskog eksperimenta, dobijene podatke potrebno je potvrditi kako bi se iskoristili za usklađivanje

modela sa eksperimentalnim rezultatima. Za verifikovanje podataka korišćene su sledeće veličine: relativna greška ukupnog masenog bilansa i relativna greška masenog bilansa vodonika.

Relativna greška masenog bilansa definisana je relacijom:

$$Err_m \% = \frac{\left(\sum_{i=1}^{N_{ulaz}} m_i \right)_{ulaz} - \left(\sum_{j=1}^{N_{izlaz}} m_j \right)_{izlaz}}{\left(\sum_{i=1}^{N_{ulaz}} m_i \right)_{ulaz}} \times 100 \quad (3.85)$$

gde su: m - maseni protok (kg/h), N_{ulaz} - broj ulaza, a N_{izlaz} - broj izlaza iz sistema.

Ako je relativna greška u materijalnom bilansu preko ± 1 masenih % rezultati eksperimenta nisu prihvatljivi za određivanje parametra modela.

Relativna greška masenog bilansa vodonika definisana je relacijom :

$$Err_H \% = \frac{\left(\sum_{i=1}^{N_{ulaz}} m(H_2)_i \right)_{ulaz} - \left(\sum_{j=1}^{N_{izlaz}} m(H_2)_j \right)_{izlaz}}{\left(\sum_{i=1}^{N_{ulaz}} m(H_2)_i \right)_{ulaz}} \times 100 \quad (3.86)$$

gde su: $m(H_2)$ - ukupan maseni protok vodonika (kg/hr), N_{ulaz} - broj ulaza, a N_{izlaz} - broj izlaza iz sistema.

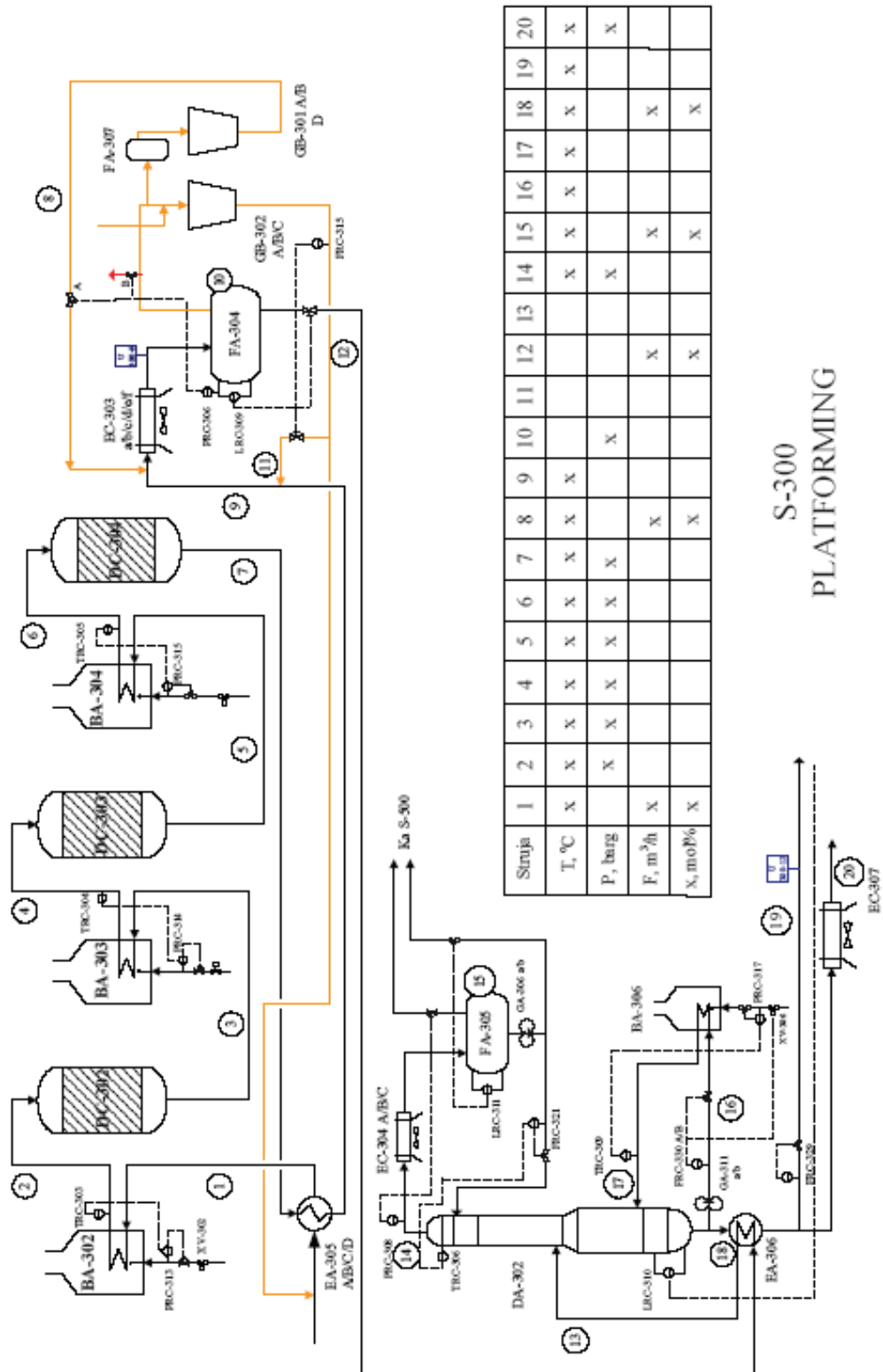
Relativna greška u materijalnom bilansu vodonika ne bi trebalo da bude veća od ± 0.5 masenih %. Greška veća od ± 0.5 masenih % ukazuje na grešku u određivanju protoka gasa iz separatora ili na lošu analizu sastava jedne ili više struja, tako da dobijene vrednosti nisu prihvatljive za određivanje parametara modela.

Vrednosti sastava, zapreminskog protoka šarže, recikl gasa, protoka sa dna i vrha kolone za stabilizaciju (DA-302) određene su eksperimentalno. Međutim, vrednosti zapreminskog protoka gasne i tečne faze iz separatora (FA- 304), kao i zapreminskog protoka gasa bogatog vodonikom (struja 8) nisu poznate. Ove vrednosti su dobijene indirektno preko navedenih poznatih veličina. Svi eksperimentalni zapreminski protoci su dati prema normalnim uslovima pritiska i temperature. Vrednost zapreminskog protoka tečnosti iz separatora određena je sumiranjem zapreminskih protoka na vrhu i dnu kolone. Vrednost molskog protoka određena je na osnovu relacije :

$$F_{12} = \dot{V}_{12} \cdot \sum_{i=1}^{N_{comp}} \frac{x_i}{v_i} \quad (3.87)$$

gde su: F_{12} - molski protok (kmol/h, struja 12, Slika 3.5), V_{12} - zapreminski protok (m^3/h ,

struja 12, Slika 3.5), v_i - molarna zapremina komponente i (m^3/kmol), x_i - molski udeo komponente i , a N_{comp} - broj komponenata.



Slika 3.5 Šematski prikaz semi-regenerativnog procesa i mernih mesta (sa x su označena obrađena merna mesta prema vrsti merenja)

Eksperimentalno određene vrednosti sastava na dnu separatora (FA-304), kao i zapreminskog protoka i sastava na vrhu i dnu kolone (DA-302) su proverene upoređivanjem molskih protoka komponenata na dnu separatora sa sumom molskih protoka komponenata na vrhu i dnu kolone. Molski protoci za struje na vrhu i dnu kolone određeni su korišćenjem izraza koji su identični relaciji (3.87). Molski protoci pojedinih komponenata definisani su kao proizvodi molskih udela komponente i određenog molskog protoka struje ($F_i = x_i \cdot F$). Relativna greška između vrednosti molskih protoka pojedinačnih komponenata je data izrazom:

$$(Err_F)_i \% = \frac{(F_i)_{15} + (F_i)_{18}}{(F_i)_{12}} \times 100 \quad (3.88)$$

Ako je relativna greška za bilo koju komponentu veća od $\pm 1\%$, merenje se odbacuje kao nepouzđano.

Nakon određivanja molskih protoka gasne i tečne faze na izlazu iz separatora, pristupa se verifikaciji ostalih eksperimentalnih podataka primenom relacija (3.85) i (3.86).

Podaci dobijeni u industrijskom eksperimentu za sastav šarže, gasne faze na izlasku iz separatora kao i dobijenog reformata, dati su u Tabeli 3.12. Vrednosti pritiska i temperatura dati su u Tabeli 3.13. Vrednosti protoka, kao i karakteristike sistema zaštićeni su od strane Rafinerije Nafta Pančevo i nisu prikazani u ovoj tezi.

Tabela 3.12 Sastav šarže izražen u zapreminskim udelima

Komponente	Šarža	Reformat	Gas
H ₂	0.00%	0.00%	71.47%
P ₁	0.00%	0.00%	12.44%
P ₂	0.00%	0.00%	7.09%
P ₃	0.00%	0.00%	4.66%
P ₄	0.00%	0.00%	2.95%
P ₅	0.73%	0.00%	1.40%
nP ₆	4.81%	6.03%	0.00%
nP ₇	5.42%	2.52%	0.00%
nP ₈	4.73%	0.63%	0.00%
nP ₉₊	14.28%	0.32%	0.00%
iP ₆	4.45%	14.10%	0.00%
iP ₇	5.26%	9.01%	0.00%
iP ₈	5.77%	3.21%	0.00%
iP ₉₊	11.05%	0.49%	0.00%
N ₆	4.14%	0.69%	0.00%
N ₇	7.84%	0.59%	0.00%
N ₈	7.38%	0.28%	0.00%
N ₉₊	15.84%	0.09%	0.00%
A ₆	0.44%	4.26%	0.00%
A ₇	1.48%	14.54%	0.00%
A ₈	2.42%	19.00%	0.00%
A ₉₊	3.94%	24.23%	0.00%

Tabela 3.13 Eksperimentalne vrednosti pritiska i temperature

Struja	Merno mesto	Temperatura, °C	Pritisak, bar
Šarža	0	100	30
Razmenjivač	1/11	356/426	30/23
Procesna peć-1	2	489	29.8
Izlaz Reaktor-1	3	434	29.2
Procesna peć-2	4	489	29.0
Izlaz Reaktor-2	5	468	28.7
Procesna peć-3	6	490	28.5
Izlaz Reaktor-3	7	486	26
Separator	10	24	23

3.3.2 Primena numeričkih postupaka

U ovom delu teze dat je numerički pristup, kojim su određeni parametri kinetičkog modela. Takođe, opisane su modifikacije koje je neophodno bilo uvesti u standardne optimizacione metode, kako bi se obezbedila konvergencija modela.

3.3.2.1 Definisane modela

Maseni i energetski bilansi reaktora, dati jednačinama (3.83) i (3.84), zajedno sa izrazima za brzinu reakcija (Tabela 3.11), formiraju sistem običnih diferencijalnih jednačina koji se može opisati izrazima:

$$\frac{dX(W)}{dW} = f(X(W), \theta) \quad X(W_0) = X_0 \quad (3.89a)$$

$$Y = C \cdot X(W) \quad (3.89b)$$

gde su: $\theta = [\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_p]^T$ - p dimenzioni vektor parametra čije se numeričke vrednosti određuju, $X = [x_1, x_2, \dots, x_n]^T$ - n dimenzioni vektor procesnih veličina (molski protoci komponentata, temperature reakcione smeše), X_0 - n -dimenzioni vektor početnih uslova procesnih veličina (ulazni molski protoci, temperature reakcione smeše) čije su vrednosti poznate, $f = [f_1, f_2, \dots, f_n]^T$ - n dimenzioni vektor funkcije, $Y = [y_1, y_2, \dots, y_m]^T$ - m dimenzioni vektor izlaznih promenljivih čije su vrednosti eksperimentalno izmerene, a C - $m \times n$ matrica, koja ukazuje na procesne veličine koje su izmerene eksperimentalno.

Eksperimentalni podaci su dostupni kao merenja izlaznih promenljivih u funkciji mase katalizatora, npr. $[\hat{y}_i, W_i]$, $i=1, \dots, N$, gde je \hat{y}_i - eksperimentalno određene vrednosti

izlaznih promenljivih za određenu masu katalizatora W_i . Funkcija cilja za određivanje parametara kinetičkog modela definisana je u matricnoj formi:

$$\Phi(\theta) = \sum_{i=1}^N [\hat{y}_i - Y(W_i, \theta)]^T Q_i [\hat{y}_i - Y(W_i, \theta)] \rightarrow \min \quad (3.90)$$

gde je: Q_i - inverzna matrica kovarijanse.

Funkcija cilja se može izraziti i u eksplicitnoj formi

$$\Phi(\theta) = \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{NV_i} \sum_{k=1}^{NM_{ij}} \frac{(\tilde{y}_{ijk} - y_{ijk})^2}{\sigma_{ijk}^2} \right\} \rightarrow \min \quad (3.91)$$

gde su: θ - set parametara koji se određuju i koji su subjekt ograničenja $\theta^D \leq \theta \leq \theta^G$, N - broj izvršenih merenja, NV_i - broj izmerenih vrednosti promenljivih u i -tom eksperimentu, NM_{ij} - broj merenja promenljive veličine j u i -tom eksperimentu, σ_{ijk} - standardna devijacija k -tog merenja promenljive veličine j u eksperimentu i , \tilde{y}_{ijk} k -to merenje promenljive veličine j u eksperimentu i , a y_{ijk} k -ta vrednost promenljive veličine j za eksperiment i .

3.3.2.2 Određivanje parametra modela

Minimizacija funkcije cilja $\Phi(\theta)$ može se izvršiti bilo kojom optimizacionom metodom, međutim pošto je za određivanje funkcije cilja potrebno integraljenje jednačina, kojima su opisane promene procesnih veličina, u literaturi se preporučuje algoritam sa kvadratnom konvergencijom („quadratically convergent“) [82, 83].

Prema istraživanjima Englezos-a [83], najprikladnija metoda za određivanje parametra modela u slučajevima kada je sistem definisan običnim diferencijalnim jednačinama je Gauss-Newton-ova metoda. Problem koji se javlja kod primene Gauss-Newton-ove metode, proračun konvergira sporo ili čak divergira u slučaju kada su prve pretpostavke vrednosti parametara daleko od optimalnih vrednosti [83]. S obzirom, da se parametri u predloženom modelu kreću u širokom opsegu, Gauss-Newton-ova metoda nije prikladna za rešavanje datog problema.

Za određivanje parametara modela u ovoj disertaciji korišćena je Levenberg-Marquardt-ova (LM) metoda [84-86], koja predstavlja kombinaciju dve metode: najstrmijeg spusta „steepest descent“ i Gauss-Newton metode. Kada je trenutna vrednost funkcije cilja daleko od minimalne vrednosti, metoda se ponaša kao metoda najstrmijeg spusta, dok kada je vrednost funkcije cilja blizu minimuma, metoda se ponaša kao Gauss-Newton-ova metoda.

Matematička formulacija Levenberg-Marquardt-ove metode za dati problem može se opisati na sledeći način: ako se pretpostavi da je vrednost nepoznatog parametra $\theta^{(j)}$ poznata u j -toj iteraciji i ako se vektor izlaznih promenljivih linearizuje oko $\theta^{(j)}$ korišćenjem Taylor-ove aproksimacije, sa zanemarivanjem članova višeg reda izvodi se:

$$Y(W_i, \theta^{(j+1)}) = Y(W_i, \theta^{(j)}) + \left(\frac{\partial Y^T}{\partial \theta} \right)_i \Delta \theta^{(j+1)} \quad (3.92)$$

U ovom slučaju odnos između vektora izlaznih promenljivih i procesnih promenljivih je linearan ($Y=C \cdot X$), tako da jednačina (3.92) postaje:

$$Y(W_i, \theta^{(j+1)}) = C \cdot X(W_i, \theta^{(j)}) + C \left(\frac{\partial X^T}{\partial \theta} \right)_i \Delta \theta^{(j+1)} \quad (3.93)$$

Model koji je razvijen tokom istraživanja definisan je u obliku sistema običnih diferencijalnih (SOD) jednačina. Matrica $G(\theta) = (\partial X^T / \partial \theta)^T$ data u jednačini (3.93) definisana je preko sistema običnih diferencijalnih jednačina, a njene vrednosti se određuju simultanim rešavanjem sa sistemom običnih diferencijalnih jednačina kojima je opisan model. Sistem običnih diferencijalnih jednačina za $G(\theta)$, dobija se diferenciranjem jednačine (3.89a) u odnosu na parametar θ :

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{dX}{dW} \right) = \frac{\partial}{\partial \theta} (f(X), \theta) \quad (3.94)$$

Promenom redosleda diferencijacije na levoj strani jednačine (3.94) i implicitnim diferenciranjem desne strane izvodi se da je:

$$\frac{d}{dW} \left[\left(\frac{\partial x^T}{\partial \theta} \right)^T \right] = \left(\frac{\partial f^T}{\partial x} \right)^T \left(\frac{\partial x^T}{\partial \theta} \right)^T + \left(\frac{\partial f^T}{\partial \theta} \right)^T \quad (3.95)$$

ili

$$\frac{dG(W)}{dW} = \left(\frac{\partial f^T}{\partial x} \right)^T G(W) + \left(\frac{\partial f^T}{\partial \theta} \right)^T \quad (3.96)$$

Početni uslov za $G(W_0)$ se dobija diferenciranjem početnog uslova $X(W_0) = X_0$, u odnosu na θ . Pošto je početni uslov procesne promenljive nezavisan od vrednosti parametara, izvodi se da je:

$$G(W_0) = 0 \quad (3.97)$$

Matrična diferencijalna jednačina prikazana jednačinom (3.96) daje set od $n \times p$ diferencijalnih jednačina. Nakon izračunavanja numeričkih vrednosti matrice $G(W)$,

numeričke vrednosti izlazne promenljive $Y(W, \theta)$ se određuju iz jednačine (3.93). Zamenom vrednosti izlazne promenljive u funkciju cilja $\Phi(\theta)$ i uz korišćenje uslova stabilnosti $\partial\Phi(\theta^{(j+1)})/\partial\theta^{(j+1)}=0$ izvodi se linerana jednačina:

$$(A + \gamma^2 I) \Delta\theta^{(j+1)} = b \quad (3.98)$$

gde su: $A = \sum_{i=1}^N G^T(W_i) C^T Q_i C G(W_i)$, $b = \sum_{i=1}^N G^T(W_i) C^T Q_i [\hat{y}_i - CX(W_i, \theta)]$, γ^2 - mala pozitivna vrednost, a I - jedinična matrica.

Rešavanjem jednačine 3.98, dobijaju se numeričke vrednosti za pravac pretrage $\Delta\theta^{(j+1)}$, tako da vrednosti parametara za $j+1$ iteraciju određuju preko jednačine:

$$\theta^{(j+1)} = \theta^{(j)} + \mu \Delta\theta^{(j+1)} \quad (3.99)$$

gde je: μ - inkrement ($0 < \mu \leq 1$).

Vrednost inkrementa se određuje korišćenjem metode polovljenja, tako što se kreće od vrednosti $\mu=1$ i vrednosti μ se smanjuje dok numerička vrednost funkcije cilja u $j+1$ iteraciji ne bude manja od vrednosti funkcije cilja u j -tog iteraciji:

$$\Phi(\theta^{(j)} + \mu \Delta\theta^{(j+1)}) < \Phi(\theta^{(j)}) \quad (3.100)$$

Razvijeni kinetički model zajedno sa modelom za aksijalni cevni reaktor obrazuju model sastavljen od sistema običnih diferencijalnih jednačina sa 53 nepoznata parametra koje je potrebno odrediti. Nepoznati parametri su vrednosti predeksponencijalnih članova kao i vrednosti energija aktivacije koji se nalaze u izrazima za brzinu reakcije (Tabela 3.11). Za dati sistem je karakteristično da se numeričke vrednosti parametra razlikuju za nekoliko redova veličina, za različite vrste reakcije i za različite reaktante, što negativno utiče na konvergenciju Levenberg-Marquardt-ovog algoritma, pre svega na određivanje numeričke vrednosti Jacobian-ove matrice, kao i na određivanje vrednosti inkrementa μ . Prvi izvod (gradijent) po parametru uobičajeno se aproksimira centralnom konačnom razlikom:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \theta_i} \right|_{\theta_i} = \frac{f(\theta + \Delta\theta_i) - f(\theta - \Delta\theta_i)}{2\Delta\theta_i} \quad (3.101)$$

gde je: $\Delta\theta$ - skalarna veličina.

U praktičnim proračunima velika pažnja treba da se obrati na vrednost $\Delta\theta$, jer ako je $\Delta\theta$ vrednost isuviše mala, razlika između vrednosti funkcije određene u tačkama $(\theta + \Delta\theta_i)$ i $(\theta - \Delta\theta_i)$, može biti isuviše mala tako da greška zaokruživanja („numerical round-off error“) može biti dominantna pri proračunu gradijenta. U suprotnom, ako je $\Delta\theta$ isuviše veliko, greška

odbacivanja („truncation error“) može biti dominantna u određivanju vrednosti gradijenta. Najbolji način da se prevaziđu navedeni problemi je svođenje parametara na slične opsege, što se može uraditi uvođenjem tzv. redukovanih parametara, definisanih na sledeći način:

$$\tilde{\theta}_j = \frac{\theta_j}{d_j} \quad (3.102)$$

gde su: θ_j - prava vrednost parametra koji treba odrediti, d_j - parametar redukcije koji za određene klase reakcija ima karakterističnu vrednost, a koja se može odrediti iz vrednosti gornje i donje granice parametra, a $\tilde{\theta}_j$ - redukovana vrednost parametra.

U jednačinama modela, parametar θ_j se zamenjuje izrazom $\tilde{\theta}_j \cdot d_j$. Primenom metode za određivanje parametara određuje se vrednost parametra $\tilde{\theta}_j$. Uvođenjem redukovanih parametara opsezi u kojima se nalaze vrednosti parametra se pomeraju, pa dolazi do njihovog preklapanja. Na primer, prava vrednost energija aktivacije se kreće u opsegu od 40 000 do 300 000 kJ/kmol za sve reakcione klase, dok se vrednost predeksponencijalnog člana kreće u opsegu od 10^{-6} do 10^{-1} za reakcije krećivanja. Ako se uvede parametar redukcije koji bi za energiju aktivacije iznosio 10^6 , a za predeksponencijalni faktor 10^{-3} , redukovani parametar koji bi se koristio u Levenberg-Marquardt-ovom algoritmu bi se kretao u opsegu od 0.04-0.3 za energiju aktivacije, odnosno 10^{-3} - 10^2 za predeksponencijalni član. Tada bi se intervali preklapili, što bi značajnije olakšalo izračunavanje vrednosti elemenata Jacobian-ove matrice, što za posledicu ima značajno povećanje brzine proračuna, kao i smanjenje uticaja greške zaokruživanja i odbacivanja. Uvođenje redukovanih parametara olakšava pronalaženje optimalne vrednosti inkrementa (μ) u Levenberg-Marquardt-ovoj metodi, što takođe značajnije povećanje brzine proračuna. Intervali u kojima se kreću energije aktivacije (Tabela 3.14), kao i predeksponencijalni članovi preuzeti su iz literature [13,23,53,61-64,71]. Vrednosti parametra redukcije d_j određeni su primenom geometrijske sredine na granične vrednosti parametara.

$$d_i = (\theta_i^L \cdot \theta_i^D)^{1/2} \quad (3.103)$$

Velika osetljivost numeričkog sistema na promenu temperature je još jedan problem koji se pojavio tokom određivanja parametara. Naime, ako su vrednosti energija aktivacije isuviše daleko od optimalnih vrednosti, numerički sistem pokazuje izrazitu nestabilnost.

Tabela 3.14 Granične vrednosti parametara

	A^{donja} (kmol/kg _{cat} /Pa/s)	A^{gornja} (kmol/kg _{cat} /Pa/s)	Ea^{donja} (kJ/mol)	Ea^{gornja} (kJ/mol)
$N_x \leftrightarrow A_x + 3H_2$	0	10^2	42	130
$nP_x \leftrightarrow iP_x$	10^{-5}	10^0	160	300
$nP_x \leftrightarrow N_x + H_2$	10^{-2}	10^3	180	300
$nP_x + H_2 \leftrightarrow nP_x + P_x$	10^{-6}	10^0	165	260
$iP_x + H_2 \leftrightarrow iP_x + P_x$	10^{-6}	10^0	165	260

Da bi sistem postao manje osetljiv na početne pretpostavke, parametri su prvo određeni uz pretpostavku da je temperaturni profil poznat, tako da je energetska bilans reaktora zamenjen relacijom temperatura – masa katalizatora. Na osnovu literature u kojoj je razmatran proces katalitičkog reforminga benzina [20,21,23,53,61-64], zaključeno je da temperatura u adijabatskim reaktorima opada eksponencijalno, što je definisano jednačinom:

$$\ln\left(\frac{T^{i+1}}{T^i}\right) = a \cdot W + b \quad (3.104)$$

Vrednosti nepoznatih parametara a i b su određeni korišćenjem ulaznih i izlaznih temperatura reaktora, kao i pretpostavke da temperatura opada za 50% u prvoj petini reaktora. Nakon određivanja početnih vrednosti parametara sa pretpostavljenim temperaturnim profilom, dalja promena vrednosti parametara određena je uključivanjem i energetskog bilansa.

Parametri modela koje je potrebno odrediti su predeksponencijalni faktori za 42 reakcije kojima je opisana kinetika procesa, kao i vrednosti 11 energija aktivacija (tri za reakcije dehidrogenovanja, tri za reakcije izomerizacije, četiri za reakcije dehidrociklizacije i jedna za reakciju krekovanja). Vrednosti parametara za razvijeni kinetički model prikazane su u Tabeli 3.15.

Tabela 3.15 Vrednosti parametara modela

Dehidrogenovanje	A (kmol/kg _{cat} /Pa/s)	Ea (kJ/mol)
$N_6 \leftrightarrow A_6 + 3H_2$	2.74E+01 (± 1.64E+00)	126.12 (± 7.56)
$N_7 \leftrightarrow A_7 + 3H_2$	3.34E+00 (± 2.00E-01)	124.74 (± 7.48)
$N_8 \leftrightarrow A_8 + 3H_2$	6.62E+01 (± 3.97E+00)	121.62 (± 7.29)
$N_{9+} \leftrightarrow A_{9+} + 3H_2$	7.01E+01 (± 4.20E+00)	121.62 (± 7.29)

Nastavak Tabele 3.15

Izomerizacija		
$nP_6 \leftrightarrow iP_6$	9.82E-05 (\pm 5.89E-06)	179.43 (\pm 10.76)
$nP_7 \leftrightarrow iP_7$	3.61E-02 (\pm 2.17E-03)	167.47 (\pm 10.05)
$nP_8 \leftrightarrow iP_8$	7.40E-02 (\pm 4.44E-03)	168.48 (\pm 10.11)
$nP_{9+} \leftrightarrow iP_{9+}$	4.02E-01 (\pm 2.41E-02)	168.48 (\pm 10.11)
Dehidrociklizacija		
$nP_6 \leftrightarrow N_6 + H_2$	6.72E+00 (\pm 4.03E-01)	188.31 (\pm 11.30)
$nP_7 \leftrightarrow N_7 + H_2$	1.38E+02 (\pm 8.26E+00)	188.70 (\pm 11.32)
$nP_8 \leftrightarrow N_8 + H_2$	1.51E+02 (\pm 9.08E+00)	188.38 (\pm 11.31)
$nP_{9+} \leftrightarrow N_{9+} + H_2$	1.88E+02 (\pm 1.13E+01)	188.38 (\pm 11.30)
$iP_8 \leftrightarrow N_8 + H_2$	8.59E-01 (\pm 5.16E-02)	194.99 (\pm 11.70)
$iP_{9+} \leftrightarrow N_{9+} + H_2$	1.16E+00 (\pm 6.98E-02)	194.99 (\pm 11.70)
Krekovanje	A (kmol/kg _{cat} /Pa ² /s)	Ea (kJ/mol)
$nP_9 + H_2 \leftrightarrow nP_8 + P_1$	3.50E-02 (\pm 2.10E-03)	230.27 (\pm 13.82)
$nP_9 + H_2 \leftrightarrow nP_7 + P_2$	7.86E-06 (\pm 4.72E-07)	230.27 (\pm 13.82)
$nP_9 + H_2 \leftrightarrow nP_6 + P_3$	9.31E-04 (\pm 5.59E-05)	230.27 (\pm 13.82)
$nP_9 + H_2 \leftrightarrow P_5 + P_4$	1.79E-01 (\pm 1.08E-02)	230.27 (\pm 13.82)
$nP_8 + H_2 \leftrightarrow nP_7 + P_1$	1.00E-06 (\pm 5.10E-08)	230.27 (\pm 13.82)
$nP_8 + H_2 \leftrightarrow nP_6 + P_2$	1.00E-06 (\pm 6.00E-08)	230.27 (\pm 13.82)
$nP_8 + H_2 \leftrightarrow P_5 + P_3$	1.45E-05 (\pm 8.70E-07)	230.27 (\pm 13.82)
$nP_8 + H_2 \leftrightarrow 2P_4$	1.23E-05 (\pm 7.38E-07)	230.27 (\pm 13.82)
$nP_7 + H_2 \leftrightarrow nP_6 + P_1$	1.00E-06 (\pm 7.08E-08)	230.27 (\pm 13.82)
$nP_7 + H_2 \leftrightarrow P_5 + P_2$	3.35E-05 (\pm 2.01E-06)	230.27 (\pm 13.82)
$nP_7 + H_2 \leftrightarrow P_4 + P_3$	2.43E-06 (\pm 1.46E-07)	230.27 (\pm 13.82)
$nP_6 + H_2 \leftrightarrow P_5 + P_1$	5.42E-04 (\pm 3.25E-05)	230.27 (\pm 13.82)
$nP_6 + H_2 \leftrightarrow P_4 + P_2$	1.00E-06 (\pm 5.02E-08)	230.27 (\pm 13.82)
$nP_6 + H_2 \leftrightarrow 2P_3$	6.38E-03 (\pm 3.83E-04)	230.27 (\pm 13.82)
$iP_9 + H_2 \leftrightarrow iP_8 + P_1$	2.81E-04 (\pm 1.69E-05)	230.27 (\pm 13.82)
$iP_9 + H_2 \leftrightarrow iP_7 + P_2$	1.17E-01 (\pm 6.99E-03)	230.27 (\pm 13.82)
$iP_9 + H_2 \leftrightarrow iP_6 + P_3$	3.61E-02 (\pm 2.17E-03)	230.27 (\pm 13.82)
$iP_9 + H_2 \leftrightarrow P_5 + P_4$	6.30E-02 (\pm 3.78E-03)	230.27 (\pm 13.82)
$iP_8 + H_2 \leftrightarrow iP_7 + P_1$	1.39E-04 (\pm 8.34E-06)	230.27 (\pm 13.82)
$iP_8 + H_2 \leftrightarrow iP_6 + P_2$	5.64E-03 (\pm 3.38E-04)	230.27 (\pm 13.82)
$iP_8 + H_2 \leftrightarrow P_5 + P_3$	2.28E-02 (\pm 1.37E-03)	230.27 (\pm 13.82)

Nastavak Tabele 3.15

Dehidrogenovanje	A (kmol/kg _{cat} /Pa/s)	Ea (kJ/mol)
N ₆ ↔ A ₆ +3H ₂	2.74E+01 (± 1.64E+00)	126.12 (± 7.56)
N ₇ ↔ A ₇ +3H ₂	3.34E+00 (± 2.00E-01)	124.74 (± 7.48)
N ₈ ↔ A ₈ +3H ₂	6.62E+01 (± 3.97E+00)	121.62 (± 7.29)
N ₉₊ ↔ A ₉₊ +3H ₂	7.01E+01 (± 4.20E+00)	121.62 (± 7.29)

3.3.2.3 Verifikacija i validacija modela

Verifikacija i validacija modela je ključna faza razvoja modela (Slika 3.2), koja daje ocenu da li model treba prihvatiti i koje su mogućnosti njegove dalje primene.

Verifikacijom modela kontroliše se da li je model korektno isprogramiran, algoritam odgovarajuće implementiran i da model ne sadrži programerske greške i propuste.

Validacijom modela kontroliše se da li model korektno interpretira promene koje se dešavaju u realnom sistemu. Verifikovanje i validacija razvijenog modela izvedena je primenom tri kriterijuma, preporučena u literaturi [26, 80]:

- (i) statističkom analizom dobijenih parametara,
- (ii) upoređivanjem eksperimentalnih vrednosti sa vrednostima dobijenim simulacijom pomoću uspostavljenog modela i
- (iii) studijom osetljivosti modela na promene radnih uslova.

Neophodno je izvršiti statističku analizu parametara modela, s obzirom na to da ona daje kvantitativnu meru kvaliteta modela, ali i informaciju sa kolikom pouzdanošću su parametri određeni. Opseg u kome se vrednost parametra može naći sa verovatnoćom od 95%, definisana je sledećim izrazom:

$$\otimes_{i=1}^{N_p} \left[\hat{\theta} - t_{ref} (1 - \alpha, N - N_p) \cdot \sqrt{g_{ii}}, \hat{\theta} + t_{ref} (1 - \alpha, N - N_p) \cdot \sqrt{g_{ii}} \right] \quad (3.105)$$

gde su: α - nivo verovatnoće, $\hat{\theta}$ - procenjena vrednost parametra, t_{ref} - referentna vrednost Student-ove T-raspodele, N - broj merenja, N_p - broj parametara, a $\sqrt{g_{ii}}$ - aproksimativna vrednost standardne devijacije parametra.

Vrednosti T-raspodele za parametre za interval pouzdanosti od 95%, mogu se odrediti pomoću relacije:

$$t_i = \frac{\hat{\theta}}{t_{ref} (1 - 0.05, N - N_p) \cdot \sqrt{g_{ii}}} \quad (3.106)$$

Vrednost T-raspodele daje informaciju o preciznosti određenih parametara u odnosu na interval pouzdanosti od 95%. Upoređivanjem izračunatih vrednosti T-raspodele sa referentnim vrednostima (t_{ref}) izračunatih preko statističke funkcije, dobija se informacija o preciznosti određenih parametara. U slučaju kada je izračunata vrednost T-raspodele veća od referentne vrednosti, parametri su precizno određeni, tj. standardna devijacija i interval pouzdanosti su manji od vrednosti parametra, dok za suprotni slučaj parametri nisu dobro određeni. U Tabeli 3.15 date su vrednosti intervala pouzdanosti parametara od 95% zajedno sa vrednostima određenih parametara. Za sve parametre zadovoljen je uslov da je izračunata vrednost T-raspodele veća od referentne vrednosti parametra ($t_i > t_{ref}$), što navodi na zaključak da su oni precizno određeni.

Sledeći kriterijum koji je primenjen za verifikovanje i validaciju modela je upoređivanje rezultata četiri nezavisna seta eksperimentalnih podataka sa rezultatima dobijenih simulacijom. Simulacija je izvedena tako što je kinetički model ugrađen u celokupan model za proces katalitičkog reforminga benzina (Slika 3.5). U delu 3.2 ovog poglavlja ustanovljeno je da Soave-ova jednačina stanja najbolje opisuje ravnotežu para-tečnost u procesu katalitičkog reforminga benzina, tako da je ova jednačina stanja primenjena za simulaciju separatora i kolone za stabilizaciju benzina. Proces katalitičkog reforminga benzina simuliran je upotrebom softvera ASPEN Plus [38]. U Tabeli 3.16 dat je uporedni prikaz sastava reformata dobijen simulacijom i određen eksperimentalno. Tabela 3.16 ukazuje na to da se vrednosti dobijene simulacijom veoma dobro slažu sa eksperimentalnim vrednostima.

U Tabeli 3.17 dat je uporedni prikaz sastava gasa dobijenog simulacijom pomoću uvedenog modela i iz eksperimenta. Iz Tabele 3.17 se vidi da su vrednosti dobijene preko modela dobro usaglašene sa eksperimentalnim vrednostima. Jedna od prednosti datog modela u odnosu na prethodno razvijene modele je da dati model veoma dobro predviđa koncentraciju vodonika i ostalih lakih komponenata koji se nalaze u recikl gasu.

Uporedni prikaz promene temperature duž reaktora dat je u Tabeli 3.18. U ovom slučaju vrednosti dobijene simulacijom takođe su veoma dobro usaglašene sa eksperimentalnim vrednostima.

Na slici 3.6 prikazan je temperaturni profil u odnosu na maseni udeo katalizatora, gde se vidi značajno sniženje temperature na izlazu iz prvog reaktor. Prikazano sniženje temperature posledica je trenutnog odvijanja reakcija dehidrogenovanja, koje karakteriše jako izražena endoternost i velika brzina reakcije. S obzirom, da je reaktor adijabatski,

endotermna priroda reakcije dehidrogenovanja dovodu do hlađenja reakcione smeše, što vodi usporavanju ostalih reakcija, kao i manjoj promeni temperature u ostatku reaktora (Slika 3.6). Ukupna promena temperature u prvom reaktoru je oko 53°C, tako da je potrebno zagrejati reakcionu smešu pre ulaska u drugi reaktor, kako bi se postigla optimalna radna temperatura.

Tabela 3.16 Eksperimentalne i izračunate vrednosti sastava reformata u mol%

Komponenta	Set-1		Set-2		Set-3		Set-4	
	Exper.	Cal.	Exper.	Cal.	Exper.	Cal.	Exper.	Cal.
nP ₆	6.03%	5.95%	6.54%	6.36%	6.37%	6.71%	6.63%	6.66%
nP ₇	2.52%	2.56%	2.48%	2.58%	2.60%	2.53%	2.54%	2.50%
nP ₈	0.63%	0.64%	0.58%	0.61%	0.67%	0.63%	0.61%	0.58%
nP ₉₊	0.32%	0.39%	0.31%	0.38%	0.32%	0.40%	0.31%	0.35%
iP ₆	14.10%	14.19%	15.57%	15.36%	15.50%	15.57%	15.97%	16.18%
iP ₇	9.01%	9.14%	8.90%	9.30%	9.39%	9.07%	9.14%	9.09%
iP ₈	3.21%	3.14%	2.92%	3.17%	3.38%	3.11%	3.05%	3.11%
iP ₉₊	0.49%	0.45%	0.51%	0.43%	0.69%	0.45%	0.65%	0.40%
N ₆	0.69%	0.67%	0.70%	0.70%	0.68%	0.72%	0.71%	0.69%
N ₇	0.59%	0.59%	0.57%	0.59%	0.61%	0.58%	0.58%	0.57%
N ₈	0.28%	0.26%	0.26%	0.25%	0.28%	0.25%	0.26%	0.24%
N ₉₊	0.09%	0.01%	0.08%	0.01%	0.10%	0.01%	0.12%	0.01%
A ₆	4.26%	4.16%	4.37%	4.33%	4.13%	4.29%	4.31%	4.40%
A ₇	14.54%	14.73%	14.42%	14.46%	13.81%	14.07%	14.02%	14.18%
A ₈	19.00%	19.22%	18.49%	18.51%	18.00%	18.40%	18.17%	18.36%
A ₉₊	24.23%	23.90%	23.34%	22.95%	23.46%	23.21%	22.95%	22.67%

Tabela 3.17 Eksperimentalne i izračunate vrednosti sastava recikl gasa u mol %

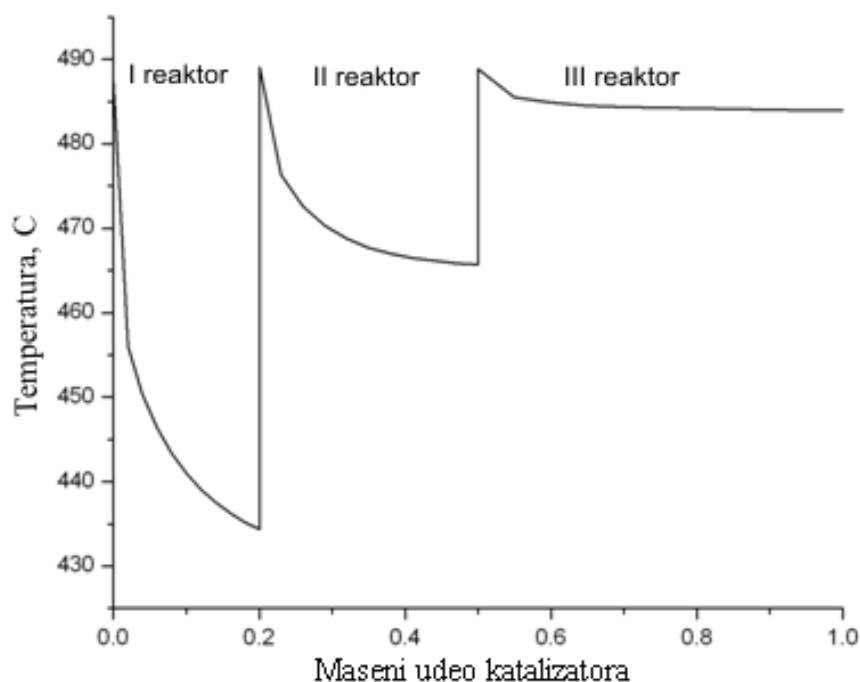
Komponente	Set-1		Set-2		Set-3		Set-4	
	Exper.	Cal.	Exper.	Cal.	Exper.	Cal.	Exper.	Cal.
H ₂	71.47%	71.70%	71.14%	71.51%	71.40%	71.76%	70.64%	71.11%
P ₁	12.44%	11.56%	12.53%	11.70%	12.34%	11.42%	12.85%	11.87%
P ₂	7.09%	6.92%	7.16%	6.98%	7.04%	6.84%	7.33%	7.07%
P ₃	4.66%	4.40%	4.70%	4.44%	4.69%	4.45%	4.69%	4.44%
P ₄	2.95%	3.50%	3.02%	3.49%	3.07%	3.58%	3.01%	3.53%
P ₅	1.40%	1.92%	1.44%	1.89%	1.45%	1.96%	1.49%	1.98%

Tabela 3.18 Eksperimentalne i izračunate vrednosti promene temperature u reaktorima

	Set-1		Set-2		Set-3		Set-4	
	Exper.	Cal.	Exper.	Cal.	Exper.	Cal.	Exper.	cal.
ΔT_1	53.0	53.6	53.6	52.9	54.3	53.1	54.6	53.5
ΔT_2	23.6	23.4	22.2	22.1	24.2	22.2	24.0	22.5
ΔT_3	4.6	5.0	3.6	4.8	4.3	4.5	5.1	4.7
Total	81.2	81.9	79.4	79.8	82.8	79.9	83.7	80.6

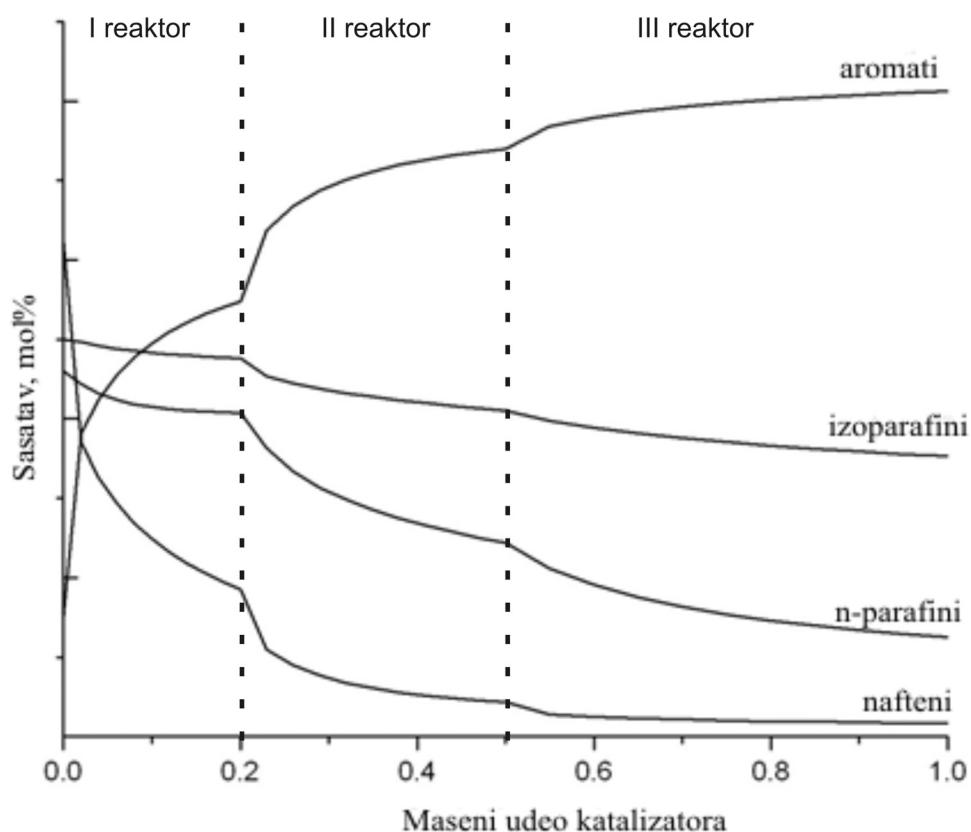
Nakon prolaska kroz prvu procesnu peć, reakciona smeša ulazi u drugi reaktor. Većina preostalih naftena u drugom reaktoru podleže reakcijama dehidrogenovanja, što dovodi do ukupnog sniženja temperature od oko 23°C. Reakciona smeša na izlazu iz drugog reaktora se ponovo zagreva i upućuje u treći reaktor, u kome je radna temperatura podešena tako da pospešuje reakcije dehidrociklizacije, koje spadaju u najpoželjnije reakcije sa stanovišta procesa katalitičkog reforminga benzina, ali koje su najteže za izvođenje i imaju najmanju brzinu. Reakcije dehidrociklizacije su umereno endotermne, međutim nastali nafteni se veoma brzo konvertuju u aromate, tako da je ukupan efekat izrazito endoteran.

Opadanje temperature u trećem reaktoru uslovljeno je reakcijama dehidrociklizacije i dehidrogenacije. Međutim, promena temperature je umerena usled povećane brzine reakcija krekovanja, koje su po svojoj prirodi egzotermne.



Slika 3.6 Temperaturni profil u odnosu na maseni udeo katalizatora

Na Slici 3.7 prikazan je profil promene sastava komponenata u svakom od reaktora. Slika 3.7 ukazuje da se nafteni veoma brzo konvertuju u aromate, što je očekivano ponašanje. Ove reakcije su najbrže u prvim segmentima svakog od reaktora, što dovodi do brzog opadanja temperature zbog endotermne prirode reakcija dehidrogenovanja naftena u aromate (Slika 3.6). Molski udeli izoparafina smanjuju se polako duž sva tri reaktora, dok normalni parafini pokazuju veću aktivnost, tako da vrednosti njihovih molskih udela opadaju znatno brže od izoparafina. Ovo je takođe očekivano ponašanje, s obzirom da normalni parafini izomerizuju veoma brzo u izoparafine, kao i zbog činjenice da su mnogo aktivniji u reakcijama dehidrociklizacije. Profili temperatura i molskih udela se veoma dobro slažu sa profilima prikazanim u literaturi [20,21,53, 59,62-68].

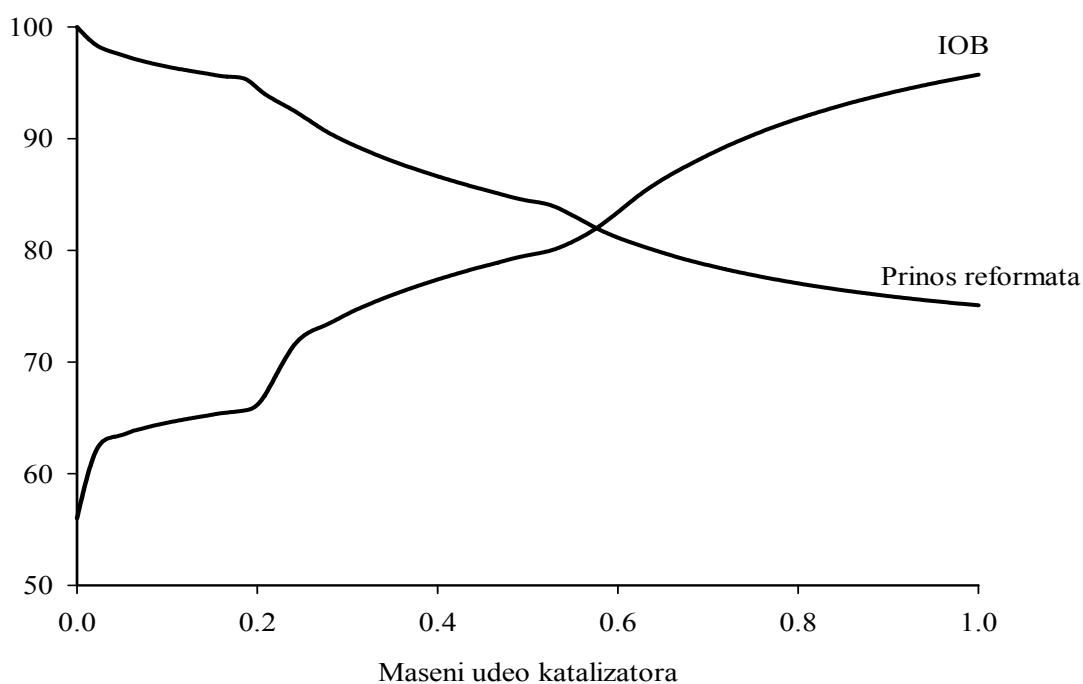


Slika 3.7 Koncentracioni profil glavnih komponenata u odnosu na maseni udeo katalizatora

Na Slici 3.8 prikazane su promene zapreminskog prinosa reformata i istraživačkog oktanskog broja duž svakog od reaktora. Slika 3.8 pokazuje da istraživački oktanski broj duž sistema raste kako prinos reformata opada. Povećanje istraživačkog oktanskog broja je

sinhronizovano sa stvaranjem aromata u reaktorima, s obzirom da nafteni koji imaju mali istraživački oktanski broj, prelaze u odgovarajući aromat čija je vrednost oktanskog broja znatno veća (Tabela 2.3). Istraživački oktanski broj reakcione smeše raste od 56 do 80 u prvih dva reaktora, pre svega zbog konvertovanja naftena u aromate. Međutim, još jedan reaktor je potreban kako bi se oktanski broj povećao na zahtevanu vrednost od oko 96. Zahtevana vrednost istraživačkog oktanskog broja se postiže konvertovanjem parafina u aromate u poslednjem reaktoru. Povećanje vrednosti oktanskog broja ostvaruje se i reakcijama krekovanja, čija je uloga da se uklone parafini sa malim oktanskim brojem iz reformata, ali ovo dovodi do gubitka njegovog prinosa.

Uglavnom sve reakcije u procesu katalitičkog reforminga benzina dovode do smanjenja zapremine ugljovodonika sa šest i više C-atoma u odnosu na njihovu zapreminu u šarži. Vrednosti gubitka zapreminskog prinosa reformata u procesu katalitičkog reforminga benzina kreće se u granicama od 20 do 30% [7,8].



Slika 3.8 Promena prinosa reformata i istraživačkog oktanskog broja u odnosu na maseni udeo katalizatora

Na kraju, primenom studije osetljivosti, kinetički model je testiran za širok opseg operativnih promenljivih, pri čemu dobijene rezultate je neophodno analizirati radi

utvrđivanja da li model daje trendove koji nisu koherentni. S obzirom, da su parametri kinetičkog modela određeni korišćenjem eksperimentalnih podataka, koji ne pokrivaju ceo opseg operativnih uslova, za validaciju kinetičkog modela bilo je neophodno izvesti studiju osetljivosti.

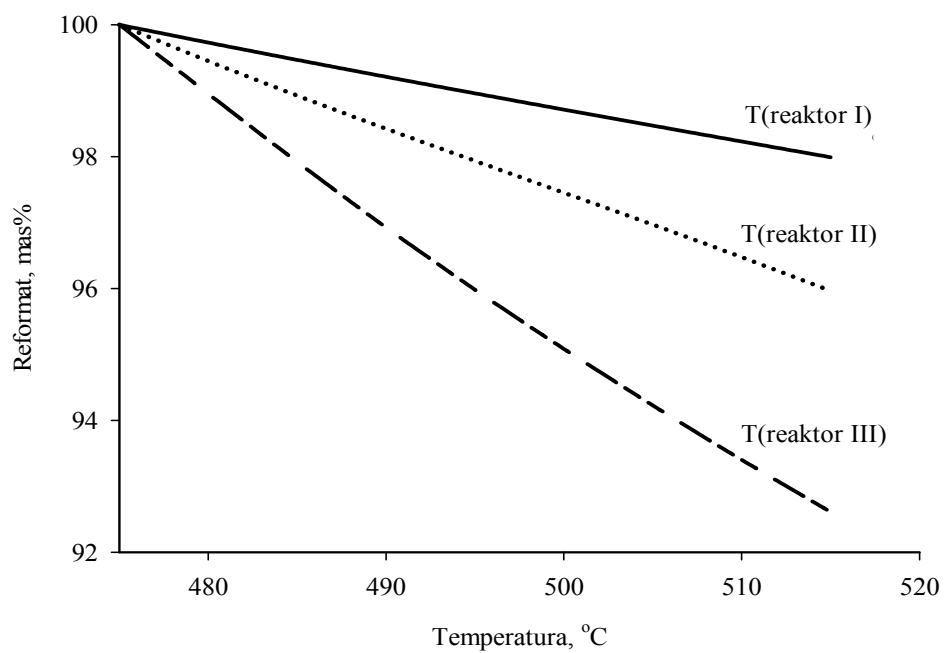
Studija osetljivosti je izvedena simulacijom celokupnog modela procesa katalitičkog reforminga benzina (Slika 3.6) pomoću softvera Aspen Plus [38]. Radni uslovi koji su razmatrani u studiji osetljivosti su: ulazne temperature reakcione smeše u svaki od reaktora i odnosi molskih udela vodonika i ugljovodonika na ulazu u reaktorski sistem (H_2/HC). Svaka od operativnih promenljivih je pojedinačno varirana u očekivanom operativnom opsegu, pri čemu su ostale operativne promenljive održavane na početnim vrednostima. Temperature na ulazu u reaktore varirane su u intervalu od 475 do 515°C, dok se odnos molskih udela vodonika i ugljovodonika na ulazu u reaktorski sistem kretao od 4 do 9. Promene su praćene na izlazu iz sistema za sledeće zavisne procesne veličine:

- a) maseni prinos reformata,
- b) istraživački oktanski broj,
- c) maseni prinos vodonika i
- d) maseni prinos produkata krekovanja (metan, etan, propan, butan, pentan).

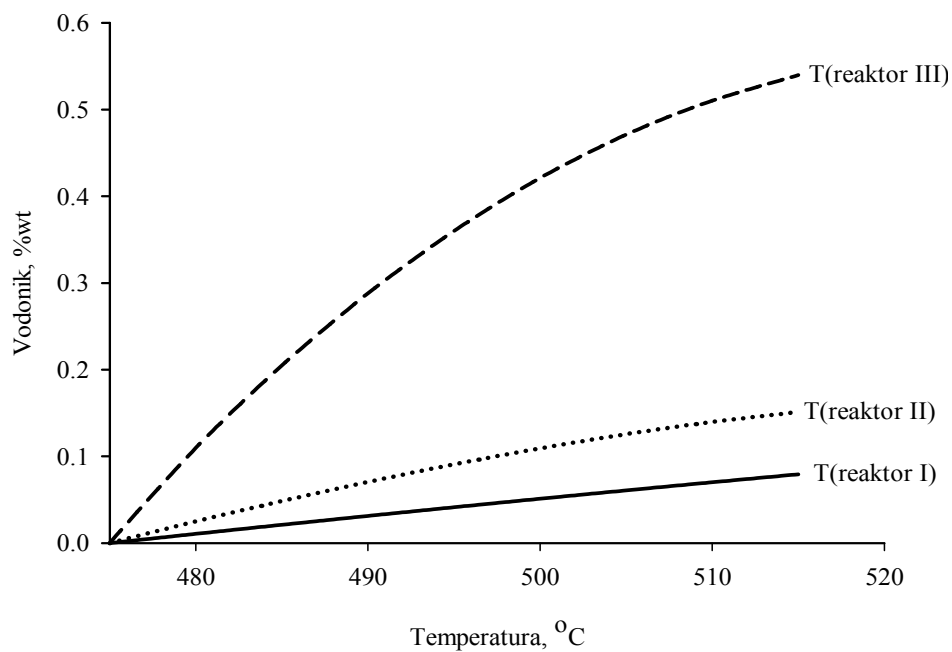
Na Slikama 3.9, 3.10 i 3.11 prikazana je promena masenog prinosa reformata, vodonika i produkata krekovanja sa promenom temperatura reakcione smeše na ulazu u svaki od reaktora.

Na slici 3.12 prikazana je promena istraživačkog oktanskog broja sa promenom temperature reakcione smeše.

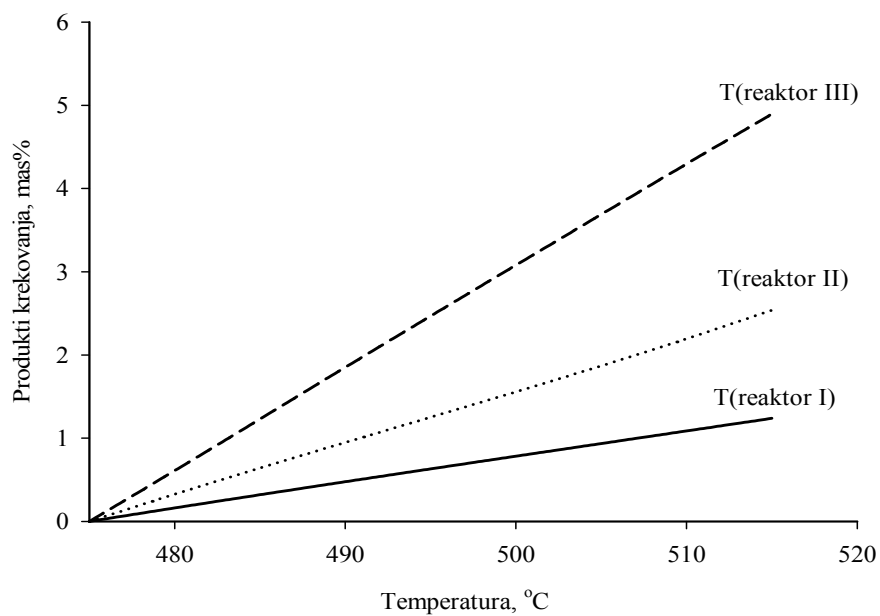
Slike (3.9) i (3.12) ukazuju na to da istraživački oktanski broj raste sa povećanjem ulazne temperature, dok prinos reformata opada, tj. oktanski broj i prinos reformata se uvek kreću u suprotnim pravcima. Ovo ponašanje je očekivano, s obzirom da se povećanjem temperature ubrzavaju reakcije krekovanja, koje dovode do smanjenja masenog prinosa. Prikazani odziv sistema je dobro usaglašen sa ponašanjem industrijskog postrojenja [12] i rezultatima koje su dobili Henningsen i Bundgaard-Nielson [60]. Prinos vodonika je umereno povećan zbog činjenice da se u glavnim reakcijama stvara vodonik. Povećanje vodonika u sistemu negativno utiče na prinos reformata, zbog pozitivnog uticaja povećanja koncentracije vodonika na odvijanje reakcija krekovanja.



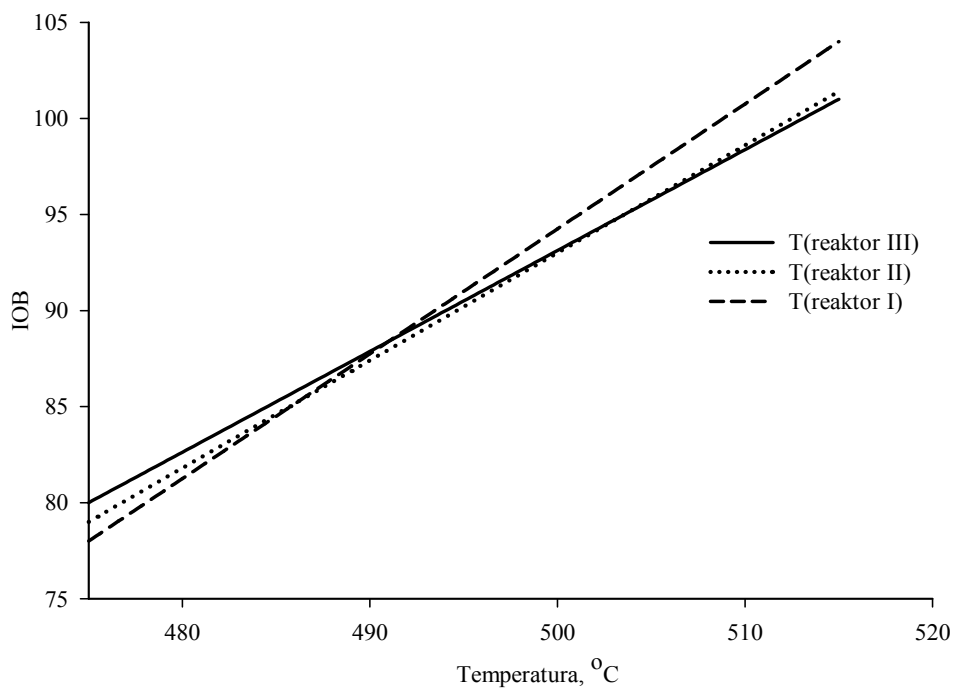
Slika 3.9 Osetljivost masenog prinosa reformata od ulazne temperature u reaktor



Slika 3.10 Osetljivost masenog prinosa vodonika od ulazne temperature u reaktor



Slika 3.11 Osetljivost masenog prinosa produkata krekovanja od ulazne temperature u reaktor



Slika 3.12 Osetljivost istraživačkog oktanskog broja (IOB) na promenu ulazne temperature u reaktor

Sa slike (3.9) – (3.12) se vidi da se osetljivost zavisnih promenljivih u odnosu na promenu ulazne temperature reakcione smeše povećava od prvog do poslednjeg reaktora. U prva dva reaktora uglavnom se odvijaju reakcije dehidrogenovanja naftena, koje vrlo brzo dospevaju u ravnotežno stanje. Glavni efekat koji se postiže povećavanjem temperature u prva dva reaktora je pomeranje ravnoteže u pravcu stvaranja aromata. S obzirom, da je odvijanje reakcija krekovanja i dehidrociklizacije slabo, uticaj ovih reakcija na temperature u prva dva reaktora je ograničen. Reakcije krekovanja i dehidrociklizacije odvijaju su u značajnijoj meri u trećem reaktoru, gde i imaju veliki uticaj na temperaturu. Ovo je glavni razlog za povećanje osetljivosti nezavisnih promenljivih na promenu temperature od prvog ka trećem reaktoru.

Na slikama (3.13) – (3.16) prikazan je uticaj odnosa molskih udela vodonika i ugljovodonika na ulazu u reaktorski sistem na zavisno promenljive veličine. Sa porastom parcijalnog pritiska vodonika suzbijene su poželjne reakcije u procesu katalitičkog reforminga benzina. Ovaj efekat je posledica činjenice da se u poželjnim reakcijama proizvodi vodonik, tako da povećanje parcijalnog pritiska vodonika pomera ravnotežu u levo. Veći udeo vodonika uslovljava veći protok recikla, što dovodi do povećanja protoka u sistemu, odnosno do manjeg vremena zadržavanja reakcione smeše u sistemu, a samim tim dolazi do redukovanja konverzije. Slike (3.13) i (3.16) pokazuju da sa povećanjem odnosa molskih udela vodonika i ugljovodonika dolazi do smanjenja oktanskog broja i do povećanja prinosa reformata. Promena odnosa molskih udela vodonika i ugljovodonika ima mali uticaj na nastajanje vodonika (Slika 3.14) i produkata krekovanja (3.15).

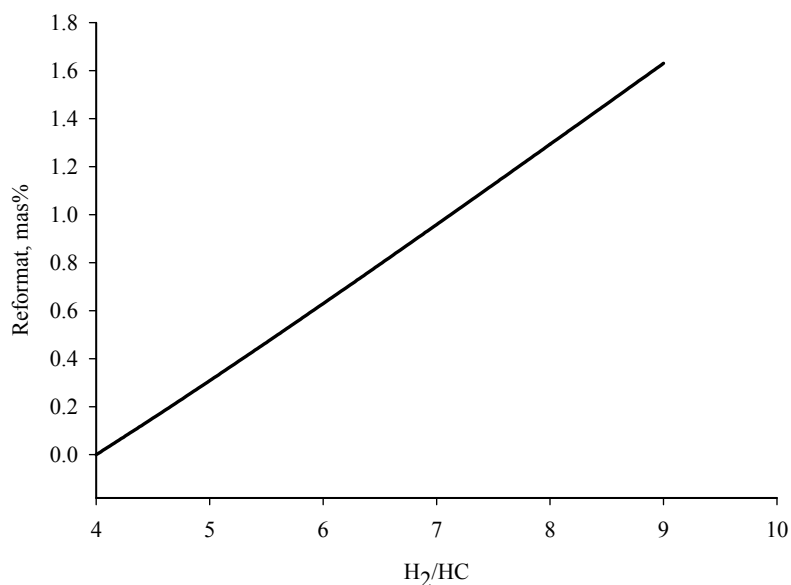
3.4 Analiza modela

Razvijeni kinetički model predviđa sve osnovne karakteristike sistema i proizvoda. Na osnovu statističke analize parametara i upoređivanjem vrednosti nezavisnih eksperimenata sa vrednostima dobijenim simulacijom, može se zaključiti da su vrednosti koje model predviđa veoma dobro usklađene sa eksperimentalno dobijenim vrednostima.

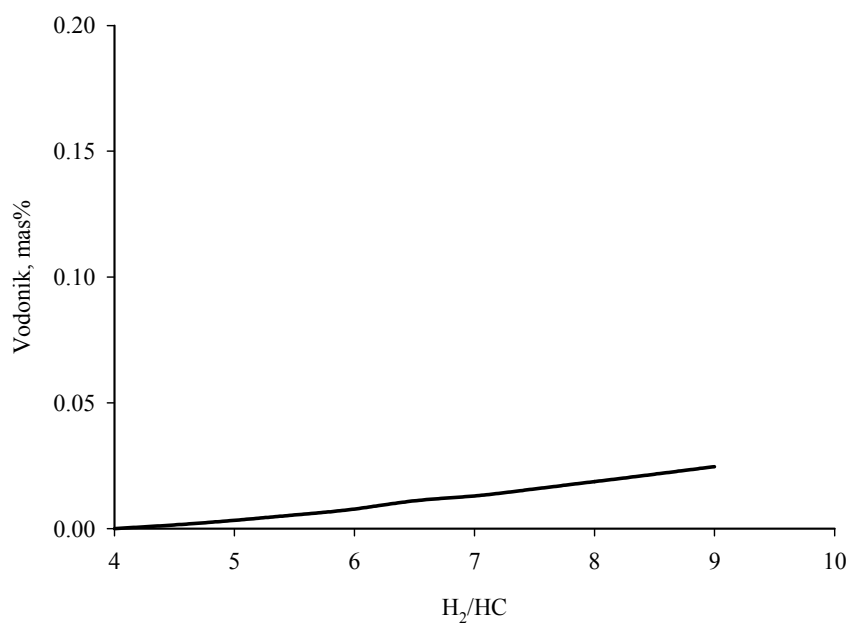
Na bazi rezultata dobijenih izvođenjem studije osetljivosti, zaključuje se da razvijeni model veoma dobro opisuje ponašanje realnog sistema, odnosno model veoma dobro interpretira složeni katalitički proces. Takođe, njegove karakteristike ukazuju da se razvijeni kinetički model može koristiti u optimizacionim studijama kako bi se odredili operativni

uslovi koji dovode do postizanja zahtevanog kvaliteta i sastava proizvoda, ali donose i uštedu energije i kapaciteta, vremena i angažovanja ljudi, što će se direktno odraziti na ekonomsku uspešnost postrojenja.

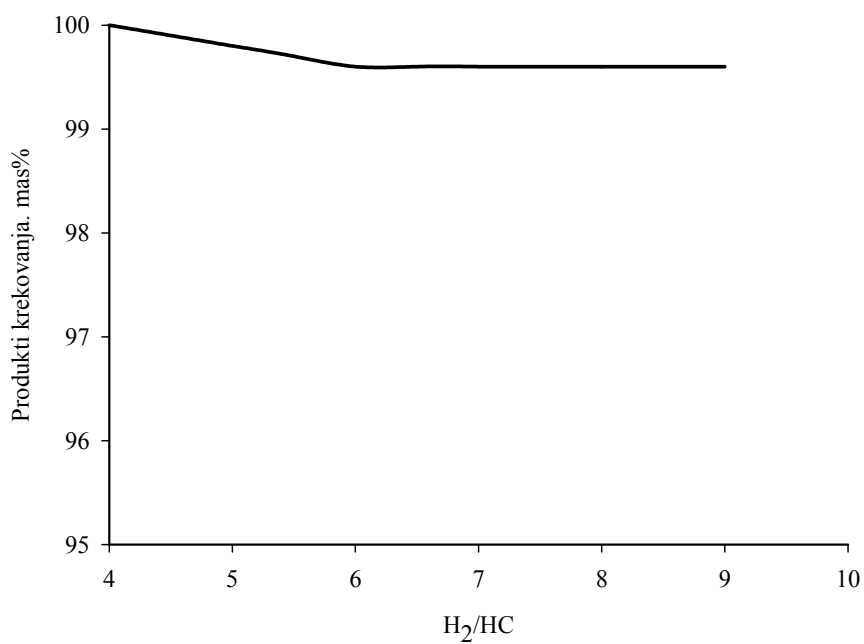
Zbog činjenice da su kinetički parametri određeni za specifičnu šaržu i katalizator, jedno od ograničenja modela je uzrokovano grupisanjem komponenata, što je karakteristično za sve pseudo-kinetičke modele, ali onemogućava ekstrapolaciju na drugu vrstu šarže ili katalizatora. Međutim, s obzirom da je model formulisan na osnovnim principima, kao i da su podaci potrebni za određivanje parametara dostupni u svakoj rafineriji nafte, ovaj model može se upotrebiti za modelovanje bilo kog tipa procesa od semi-, preko ciklično- do kontinualno-regenerativnog.



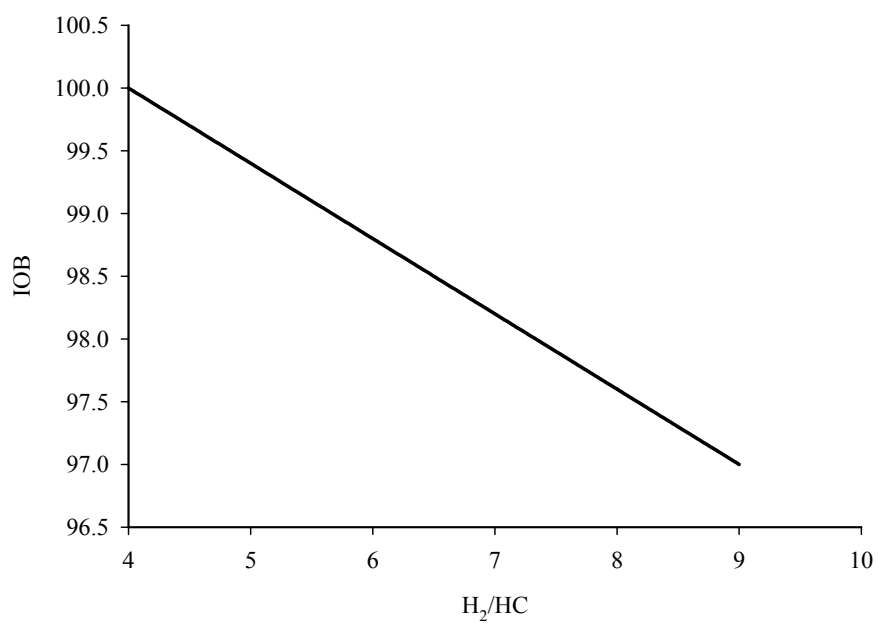
Slika 3.13 Osetljivost masnog prinosa reformata od odnosa molskih udela vodonika i ugljovodonika



Slika 3.14 Osetljivost masnog prinosa vodonika od odnosa molskih udela vodonika i ugljovodonika



Slika 3.15 Osetljivost masnog prinosa produkata krekovanja od odnosa molskih udela vodonika i ugljovodonika



Slika 3.16 Osetljivost istraživačkog oktanskog broja od odnosa molskih udela vodonika i ugljovodonika

4. Razvoj metode za energetske optimizaciju kontinualno-regenerativnog procesa katalitičkog reforminga benzina

U ovom poglavlju doktorske teze prikazan je razvoj metoda za sistematsko unapređenje kontinualno-regenerativnog procesa katalitičkog reforminga benzina.

Sistematsko unapređenje, odnosno optimizacija procesa, ima za cilj određivanje vrednosti nezavisnih procesnih parametra, za koje proces pokazuje najbolje performanse na osnovu unapred uspostavljenih kriterijuma. Sa praktične tačke gledišta, termin optimizacija procesa za određeni sistem definiše se kao pronalaženje najboljih vrednosti operativnih promenljivih (OP) kojima se poboljšava proces, pri čemu je obim poboljšanja određen prema unapred definisanim kvantitativnim kriterijumima. U cilju pronalaženja optimalnih operativnih promenljivih, potrebno je definisati funkciju koja služi kao kvantitativan indikator kvaliteta za različite vrednosti OP. Tipična funkcija za ocenu kvaliteta rešenja, definisana je tako da uključuje u razmatranje različite aspekte vezane za rad procesa kao što su: operativni troškovi, kvalitet proizvoda, ukupan profit, ali i uticaj procesa na životnu sredinu.

U drugom poglavlju doktorske disertacije navedene su postojeće tehnologije za proces katalitičkog reforminga benzina kao i njihove osnovne karakteristike. Navedeno je da su tehnologije razvrstane prema načinu na koji se sprovodi regeneracija katalizatora, odnosno na:

- semi-regenerativne (SR),
- ciklično-regenerativne (CR) i
- kontinualno-regenerativne (CCR).

Preko 95% novoizgrađenih postrojenja za proces katalitičkog reforminga benzina je kontinualno-regenerativnog tipa [8], s obzirom da kontinualno-regenerativna tehnologija pokazuje najbolje karakteristike. Takođe, veliki broj procesa koji su prvobitno bili izgrađeni kao semi-regenerativni, rekonstruisani su u kontinualno-regenerativne procese. Iako su kontinualno-regenerativni procesi postali veoma važni, većina do sad objavljenih radova vezanih za optimizaciju procesa katalitičkog reforminga benzina se odnosi isključivo na semi-regenerativne procese [23,53]. U literaturi [23,53] posmatrani su samo ekonomski aspekti pri definisanju funkcije cilja, što je univerzalan način za optimizovanje hemijskih

procesa [26]. Međutim, optimizacija procesa isključivo upotrebom ekonomski formulisane funkcije cilja ima nekoliko nedostataka. Ona je formirana upotrebom fiksnih vrednosti cena koštanja proizvoda, sirovina, energenata, kao i ostalih komponenata koje utiču na profitabilnost procesa. Zatim, cene koštanja komponenata preko kojih je definisana ekonomska funkcija cilja mogu značajno fluktuirati tokom godine, što ima za posledicu da vrednosti operativnih promenljivih za nove cene koštanja nisu na optimalnom nivou, tako da je potrebno re-optimizovati funkciju cilja. Dalje, veoma je teško predvideti uticaj fluktuacija cena tokom godine na optimalne vrednosti operativnih promenljivih. Najzad, ekonomski formulisana funkcija cilja ne razmatra uticaj operativnih promenljivih na životnu sredinu.

S obzirom, da je kontinualno-regenerativna tehnologija postala dominantna za proces katalitičkog reforminga benzina, u ovom radu razvijena je metoda za energetske optimizaciju kontinualno-regenerativnog sistema. Takođe, metoda za energetske optimizacije je prikazana zajedno sa predlogom za funkciju cilja, koja predstavlja kompromis između ekonomskih zahteva i zahteva zaštite životne sredine.

4.1 Model kontinualno-regenerativnog procesa

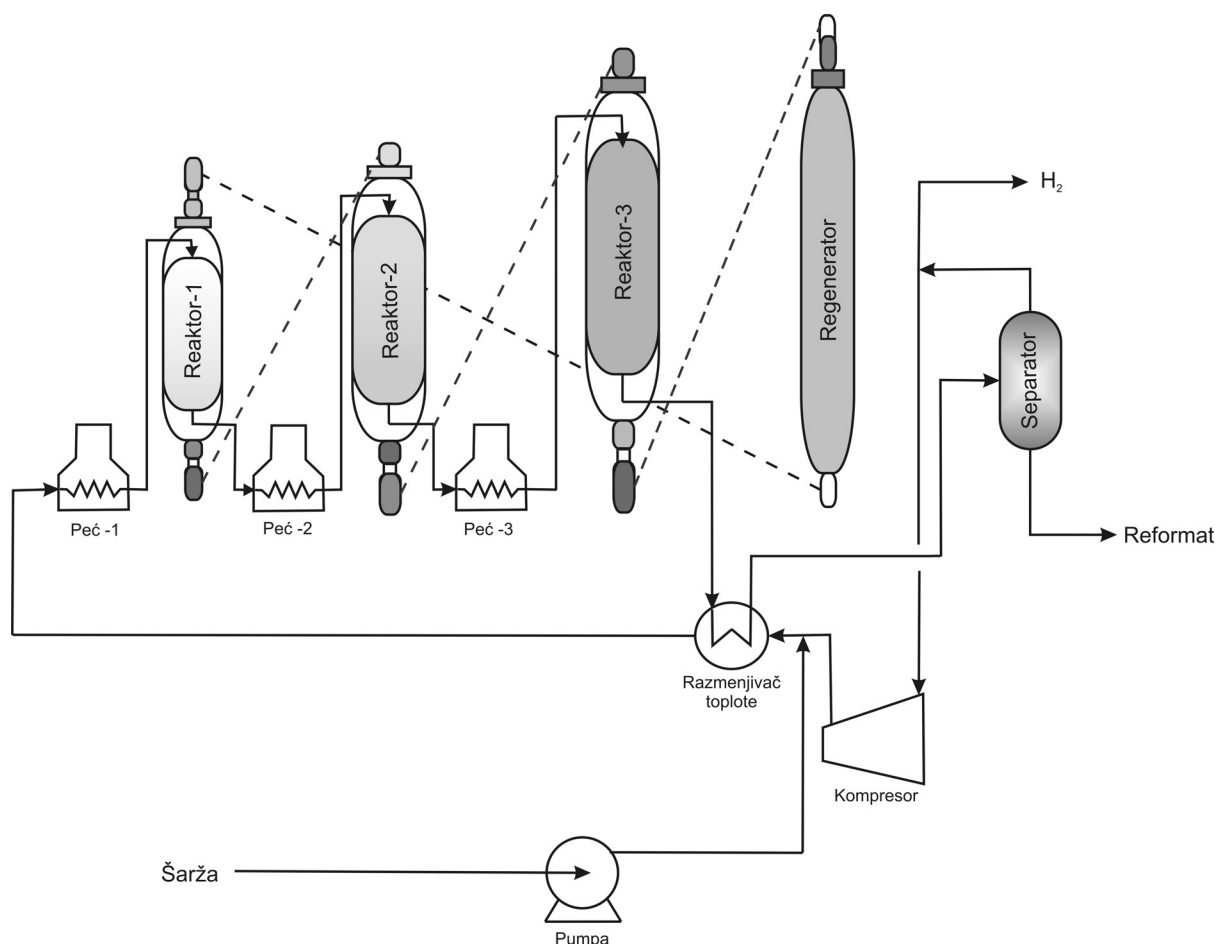
Kontinualno-regenerativni proces sastoji se od više različitih uređaja (Slika 4.1), pa je u cilju sprovođenja optimizacije neophodno, kao i u slučaju određivanja parametra modela datom u trećem poglavlju ove teze, postaviti odgovarajući matematički model za svaki aparat.

Model za kontinualno-regenerativni proces sastavljen je iz sledećih podmodela:

- (i) kinetičkog modela za reakcije katalitičkog reforminga benzina i formiranje koksa,
- (ii) modela reaktora sa pokretnim slojem katalizatora,
- (iii) modela procesne peći,
- (iv) modela kompresora i izvora električne energije,
- (v) modela separatora i
- (vi) modela razmenjivača toplote.

Za kontinualno-regenerativni proces, karakteristično je da se odvija na relativno niskom pritisku (0.35 MPa) i pri relativno maloj koncentraciji vodonika, što, kako je rečeno u prethodnoj analizi, dovodi do značajnog formiranja koksa na površini katalizatora. U delu 2.6, drugog poglavlja ovog rada, navedeno je da tokom odvijanja procesa katalitičkog reforminga benzina dolazi do deaktivacije katalizatora usled formiranja koksa na njegovoj

površini. Iz ovog razloga, u kontinualno-regenerativnom procesu, katalizator se kontinualno odvodi iz reakcionog sistema u sistem za regeneraciju katalizatora (Slika 4.1). S obzirom, da sistem za regeneraciju ima 120 puta manje operativne troškove od proizvodnog dela, kao i činjenice da ovi troškovi ne zavise od operativnih uslova, sistem za regeneraciju katalizatora nije uključen u model za kontinualno-regenerativni proces.



Slika 4.1 Šematski prikaz kontinualno-regenerativnog procesa katalitičkog reforminga benzina

4.1.1 Kinetički modeli reakcija katalitičkog reforminga benzina i formiranja koksa

Kinetički model, koji je razvijen i prikazan u trećem poglavlju, upotrebljen je za matematički opis reakcija koje se odvijaju u kontinualno-regenerativnom procesu. Deaktivacija katalizatora usled stvaranje naslaga koksa je prisutna u svim katalitičkim procesima u kojima učestvuju ugljovodonici. U literaturi je razmatran problem formiranja

koksa [69-71,74,87-91]. Međutim, ne postoji veliki broj radova [70,71,90,91] koji uspostavljaju korelacije između brzine stvaranja koksa i reakcionih uslova, kao što su parcijalni pritisci reaktanata, operativne temperature i ukupnog pritiska. Takođe, ovi modeli su verifikovani samo za manji broj komponenta koje postoje u šarži. Pregledom literature, utvrđeno je da nije dostupan detaljan model koji bi razmatrao uticaj svih komponenata (koje postoje u procesu katalitičkog reforminga benzina) na formiranje koksa. U odsustvu ovakvog modela, pristup koji su predložili Liu i saradnici [74] je upotrebljen za matematički opis kinetike formiranja koksa. Međutim, ovaj model je razvijen i proveren samo za komponente sa sedam C-atoma. Da bi sve komponente bile uključene u analizu, pretpostavljeno je da reakcijama formiranja koksa podležu i sve ostale komponente, tako da je predloženi model ekstrapoliran na sve komponente.

Prema modelu Liu i saradnika [74] brzina formiranja koksa zavisi od odnosa parcijalnog pritiska vodonika i alkilciklopentana. Međutim, rešavanjem primenjenog kinetičkog modela za reakcije katalitičkog reforminga benzina, dobijaju se vrednosti za ukupnu koncentraciju naftena, ali ne i za koncentracioni profil alkilciklopentana. U cilju određivanja koncentracionih profila alkilciklopentana iz profila naftena, predložena je sledeća procedura.

Koncentracija naftena u bilo kojoj tački predstavlja sumu koncentracije alkilciklopentana i alkilcikloheksana. Kako bi se koncentracioni profili alkilciklopentana i alkilcikloheksana izveli iz koncentracionog profila naftena, potrebno je uvesti četiri pseudo-komponente za alkilciklopentane ($5N_6$, $5N_7$, $5N_8$ i $5N_{9+}$) i četiri za alkilcikloheksane ($6N_6$, $6N_7$, $6N_8$ i $6N_{9+}$). Definisane pseudo-komponente su grupisane prema principu datom u delu 3.1, trećeg poglavlja ove teze. Opis načina određivanja termofizičkih osobina za uvedene pseudo-komponente takođe je prikazan u delu 3.1. Brzine reakcija dehidrogenovanja su dva i više redova veličine veće od reakcija izomerizacije alkilciklopentana u odgovarajuće alkilcikloheksane. S obzirom, da alkilcikloheksani u posmatranim operativnim uslovima podležu isključivo reakcijama dehidrogenovanja, kao i da su ove reakcije izuzetno brze, može se pretpostaviti da se momentalno uspostavlja hemijska ravnoteža između alkilcikloheksana i odgovarajućeg aromata.

Sada se koncentracioni profil alkilcikloheksana može odrediti primenom relacije (4.1):

$$x_{6N_i} = \frac{x_{A_i} \cdot x_{H_2}^3}{K_j} p^3 \quad (4.1)$$

gde su: K_j – konstanta hemijske ravnoteže (Pa)³, x_{6N_i} , x_{A_i} , x_{H_2} - molski udeli alkilcikloheksana, aromata i vodonika, a p - ukupan pritisak (Pa).

Određivanje konstante hemijske ravnoteže K_j prikazano je u delu 3.1, trećeg poglavlja ove disertacije.

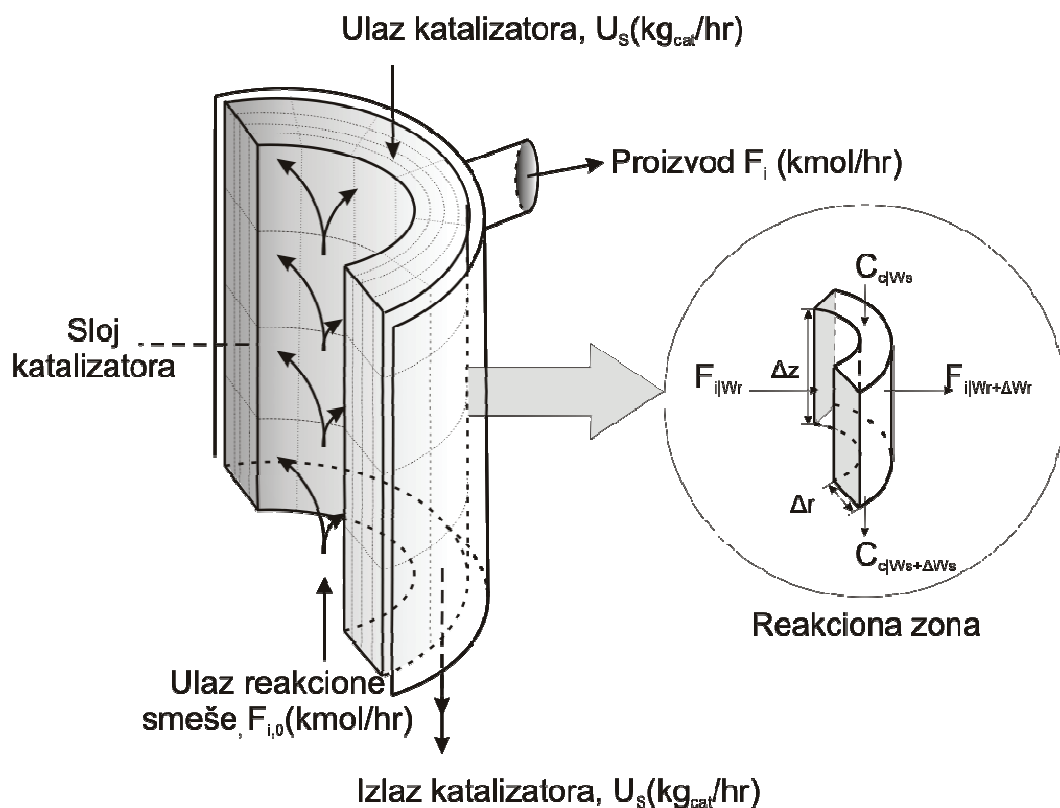
Koncentracioni profil alkilciklopentana može se odrediti primenom relacije (4.2):

$$x_{5N_i} = x_{N_i} - x_{6N_i} \quad (4.2)$$

gde su: x_{5N_i} , x_{N_i} - molski udeli alkilciklopentana i naftena.

4.1.2 Model reaktora sa pokretnim slojem katalizatora

U kontinualno-regenerativnom procesu isključivo se koristi radijalni tip reaktora, koji se sastoji od dva perforirana koaksijalno postavljena cilindra, između kojih se katalizator kreće na dole pod uticajem gravitacionih sila (Slika 4.2).



Slika 4.2 Šematski prikaz reaktora sa pokretnim slojem

Gasovita šarža ulazi u reaktor kroz donju osnovu unutrašnjeg cilindra (Slika 4.2) i kreće se u vertikalnom pravcu ka vrhu cilindra, kao i u radijalnom pravcu prolazeći kroz sloj katalizatora. Perforacije na unutrašnjem cilindru omogućavaju ravnomernu raspodelu gasa pri ulasku u sloj katalizatora duž vertikalne ose. Katalizator prolazi kroz nekoliko reaktora, pri čemu se na površini katalizatora obrazuju slojevi koksa. Usled formiranja koksa vreme zadržavanja katalizatora u reaktorskom sistemu ograničeno je na period od 2 do 7 dana, što pre svega zavisi od sastava šarže, kao i od zahtevane specifikacije proizvoda. Raspodela koksa u reaktorima duž aksijalnog i radijalnog pravca nije uniformna. Neuniformnost raspodele koksa u reaktoru uzrokovana je različitim koncentracijama prekursora koji dovode do obrazovanja slojeva koksa. Katalizator koji napušta poslednji reaktor šalje se u sistem za regeneraciju, u kome se u cilju uklanjanja naslaga koksa i obnavljanja aktivnosti, podvrgava nizu procesa kao što su: kontrolisano sagorevanje koksa (za uklanjanje naslaga koksa), oksihloritaciji (redispersija metala) i procesu kalcinacije (u kome dolazi do sušenja katalizatora) [8,9].

Materijalni i energetski bilans radijalnog reaktora definisan je jednačinama (4.3) - (4.6):

$$\frac{\partial F(W_r, W_z)_i}{\partial W_r} = r'_i, r'_i = r'_i(C_c) \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial T(W_r, W_z)}{\partial W_r} = \frac{\sum r'_i \cdot H_{f,i}}{\sum F_i \cdot c_{p,i}} \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial C_c(W_r, W_z)}{\partial W_z} = \frac{1}{U_s} \cdot r'_c \quad (4.5)$$

$$r'_i = \phi_i \cdot r_i = \exp(-\alpha \cdot C_c) \cdot r_i \quad (4.6)$$

gde su: F_i - molski protok komponente i (kmol/h), T - temperatura (K), r_i - početna vrednost brzine reakcije komponente i (kmol/kg_{cat}·h), r'_i - vrednost trenutne brzine reakcije komponente i (kmol/kg_{cat}·h), $H_{f,i}$ - toplota formiranja komponente i (J/kmol), $c_{p,i}$ - toplotni kapacitet komponente i (J/kmol·K), W_r i W_z - masa katalizatora (kg_{cat}), U_s - maseni protok katalizatora (kg_{cat}/h), C_c - koncentraciju koksa (kg_{koks}/kg_{cat}), a ϕ - koeficijent deaktivacije katalizatora.

Sistem jednačina (4.3) - (4.6) je sistem parcijalnih diferencijalnih jednačina. Sa stanovišta optimizacije sistema, koji se sastoji iz više reaktora sa reciklom (Slika 4.1), rešavanje jednačina (4.3)-(4.6) bilo bi vrlo nepraktično, odnosno vremenski veoma zahtevno,

čime bi se vremenski period za optimizaciju sistema uvećao za nekoliko redova veličine. U cilju izvođenja optimizacionih studija, prikazani model je pojednostavljen uvođenjem kvazi-stacionarnog pristupa, koji je uveden uz sledeće pretpostavke:

- (i) svi reaktori su podeljeni u reakcione zone (Slika 4.2);
- (ii) sve reakcione zone su modelovane kao adijabatski idealni cevni reaktor, pri čemu su materijalni i energetske bilansi opisani jednačinama (4.3) i (4.4) i
- (iii) aktivnost katalizatora u okviru reakcione zone je uniformna.

Tokom izrade teze detaljno su razmatrani načini definisanja veličina reakcionih zona [92], koje se uvedene podelom katalizatora na slojeve u aksijalnom i radijalnom pravcu. U radijalnom pravcu slojevi su određeni na bazi temperaturnog profila, što se opravdava činjenicom da formiranje koksa zavisi od koncentracija vodonika i alkilciklopentana. Značajna promena u koncentraciji vodonika prouzrokovana je reakcijama dehidrogenovanja, dok je značajna promena u koncentraciji alkilciklopentana prouzrokovana reakcijama izomerizacije alkilciklopentana u odgovarajuće alkilcikloheksane, koji dalje u reakcijama dehidrogenovanja prelaze u odgovarajuće arome.

Reakcije dehidrogenovanja su po svojoj prirodi vrlo endotermne, što se manifestuje značajnim opadanjem temperature u radijalnom pravcu katalitičkog sloja, tako da se promena koncentracije vodonika i alkilciklopentana može direktno povezati sa temperaturnim profilom. Slojevi u radijalnom pravcu su definisani kao segmenti katalizatora u kojima je vrednost promene temperature konstantna. S obzirom, da promena temperature duž reaktora opada eksponencijalno (Slika 3.6), definisanje slojeva u radijalnom pravcu preko konstantne promene temperature obezbeđuje da slojevi bliže ulazu gde je pad temperature najveći, imaju veoma finu raspodelu koja postaje više naglašena ako se posmatra profil na kraju sloja u radijalnom pravcu gde je pad temperature manji. Vrednost promene temperature (ΔT_R) od 5°C je vrednost na osnovu koje je određena raspodela slojeva u radijalnom pravcu. Ona je usvojena na osnovu empirijskih razmatranja pri različitim vrednostima ΔT_R . Manje vrednosti ΔT_R značajnije povećavaju broj segmenata u reaktoru, ali ne doprinose mnogo preciznosti proračuna. Slojevi u radijalnom pravcu određeni su iz temperaturnog profila uz pretpostavku da je aktivnost katalizatora uniformna u celom reaktoru.

Određivanje veličine slojeva katalizatora u radijalnom pravcu dato je relacijama (4.7a) i (4.7b). Iz jednačine (4.7a) vidi se da je temperaturni profil funkcija mase katalizatora, za određeni sastav šarže i određene procesne uslove (Slika 3.6).

$$T = \psi(W) \quad (4.7a)$$

$$(W_r)_i = \psi^{-1}(T_i) - \psi^{-1}(T_i - \Delta T_R) \quad (4.7b)$$

gde su: T – temperatura reakcione smeše (K), T_i – temperatura reakcione smeše na ulazu u sloj i (K), W - masa katalizatora (kg), $(W_r)_i$ – masa katalizatora u sloju i (kg), a ΔT_R – empirijska vrednost promene temperature (K).

Broj slojeva u radijalnom pravcu određen je pomoću relacije:

$$(n_{R,sloj})_{reaktor_i} = \frac{(\Delta T_{tot})_{reaktor_i}}{\Delta T_R} \quad (4.8)$$

gde su: $(n_{R,sloj})_{reaktor}$ - broj slojeva u radijalnom pravcu reaktora i , a ΔT_{tot} – ukupna promena temperature u reaktoru i (K).

Slojevi u aksijalnom pravcu određeni su prema vremenu zadržavanja katalizatora u reakcionoj zoni. Kao što je rečeno, prema modelu Liu i saradnika [74], brzina formiranja koksa zavisi od koncentracija vodonika i alkilciklopentana. Brzina formiranja matematički je opisana diferencijalnom jednačinom .

$$\frac{dC_C}{dt} = r_0 \cdot \phi = \left(k_{10} + \frac{k_{20}}{P_H} \right) \frac{\sum P_{5N_i}}{P_H} \cdot e^{-\alpha \cdot C_C} \quad (4.9)$$

gde su: C_c – koncentracija koksa, t – vreme zadržavanja katalizatora, r_0 – početna brzina, ϕ – koeficijent deaktivizacije katalizatora, k_{10} , k_{20} , α – konstante, a P_{5N_i} , P_H – parcijalni pritisci alkilciklopentana, odnosno vodonika.

Da bi treća pretpostavka kojom je definisano kvazi-stacionarno stanje bila zadovoljena, tj. da je aktivnost katalizatora u reakcionoj zoni uniformna, količina formiranog koksa u reakcionoj zoni mora da ima linearnu raspodelu u aksijalnom pravcu. U slučaju kada je linearna raspodela koksa u aksijalnom pravcu zadovoljena, uvođenjem srednje aktivnosti $\bar{\phi}$ model Liu i saradnika može se prikazati linearnom diferencijalnom jednačinom :

$$\frac{dC_C}{dt} = r_0 \cdot \bar{\phi} = \left(k_{10} + \frac{k_{20}}{P_H} \right) \frac{\sum P_{5N_i}}{P_H} \cdot \bar{\phi} \quad (4.10)$$

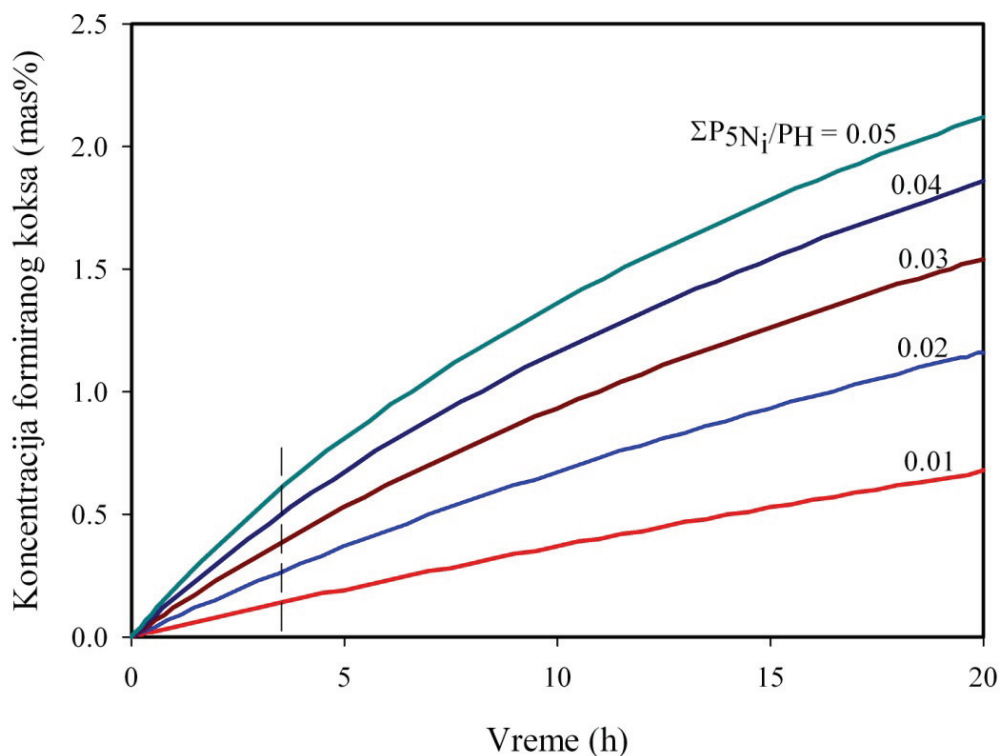
Na slici 4.3 dato je grafičko rešenje jednačine (4.9) za uslove ulaza reakcione smeše u prvi reaktor, gde brzina formiranja koksa dostiže maksimalnu vrednost. Pri ovim uslovima koncentracija vodonika ima minimalnu vrednost, dok koncentracija alkilciklopentana ima maksimalnu vrednost. Prema raspodeli koncentracije formiranog koksa sa vremenom zadržavanja (Slika 4.3), može se zaključiti da je linearna raspodela koncentracije postignuta

samo u slučaju kada je vreme zadržavanja do 3 sata. Ako je linearnost zadovoljena za slučaj maksimalne brzine formiranja koksa, tada će linearnost biti zadovoljena i za bilo koji drugi slučaj. Sada se slojevi u aksijalnom pravcu mogu definisani preko vremena zadržavanja katalizatora u reakcionoj zoni. U okviru istog reaktora veličina slojeva u aksijalnom pravcu je jednaka, tako da se broj slojeva i količina katalizatora u sloju u aksijalnom pravcu određuju preko jednačina (4.11) i (4.12) za svaki reaktor, uzimanjem vrednosti vremena zadržavanja od 3 sata:

$$(W_{sloj})_i = \frac{(\Delta\tau_{res})_{zona_i}}{U_s} \quad (4.11)$$

$$(n_{z,sloj})_{reaktor_i} = \frac{(W_{tot})_{reaktor_i}}{(W_{sloj})_{reaktor_i}} \quad (4.12)$$

gde su: $(\Delta\tau_{res})_{zona}$ - vreme zadržavanja u reakcionoj zoni i (h), U_s - maseni protok katalizatora ($\text{kg}_{\text{cat}}/\text{hh}$), $(W_{sloj})_i$ - masa sloja katalizatora i (kg), $(W_{tot})_{reaktor_j}$ - ukupna masa katalizatora reaktora j (kg), a $(n_{z,sloj})_{reaktor_j}$ - broj slojeva u aksijalnom pravcu reaktora j .



Slika 4.3 Grafički prikaz formiranja koksa sa vremenom

Veličina reakcione zone, odnosno masa katalizatora, definiše se jednačinom :

$$(W_{zona})_{i,j} = \frac{(W_r)_i}{(n_{z,sloj})} \quad (4.13)$$

Nakon određivanja veličina reakcionih zona prelazi se na proračun reaktora. Algoritam proračuna je prikazan na Slici 4.4. U proračunu se polazi od postavljanja početnih uslova pri čemu se određuju veličine i broja reakcionih zona. Zatim se rešavaju materijalni i energetski bilansi za reakcione zone i određuje se aktivnost katalizatora.

Materijalni i energetski bilansi, definisani jednačinama (4.3) i (4.4), postavljeni za svaku reakcionu zonu obrazuju sistem običnih diferencijalnih jednačina, tako da je svaka reakciona zona numerički integraljena korišćenjem Gear-ove implicitne metode za sisteme.

4.1.3 Model procesne peći

Sagorevanjem energenata (goriva) u procesnim pećima obezbeđuje se neophodna energija za odvijanje procesa katalitičkog reforminga benzina. Procesna peć je modelovana upotrebom makroskopskog bilansa, s obzirom da je masa upotrebljenog energenta jedna od promenljivih veličina preko koje je definisana funkcija cilja, kao i da nije potreban detaljan model za određivanje potrebne količine energenata.

Toplotni protok koji je potrebno obezbediti za zagrevanje reakcione smeše definisana je jednačinom :

$$Q_{peć} = \sum (F_i \cdot \Delta H_i) = \sum F_i \int_{T_{ulaz}}^{T_{izlaz}} C_{p,i} dT \quad (4.14)$$

gde su: $Q_{peć}$ - toplotni protok (J/h), F_i - molarni protok komponente i (kmol/h), ΔH_i - promena entalpije komponente i (J/kmol), T_{ulaz}, T_{izlaz} - temperatura reakcione smeše na ulazu i izlazu iz procesne peći (K), a $C_{p,i}$ – toplotni kapacitet (J/kmol·K) komponente i .

Količina energenata neophodna da bi se obezbedila potrebna toplota, izračunava se pomoću jednačine:

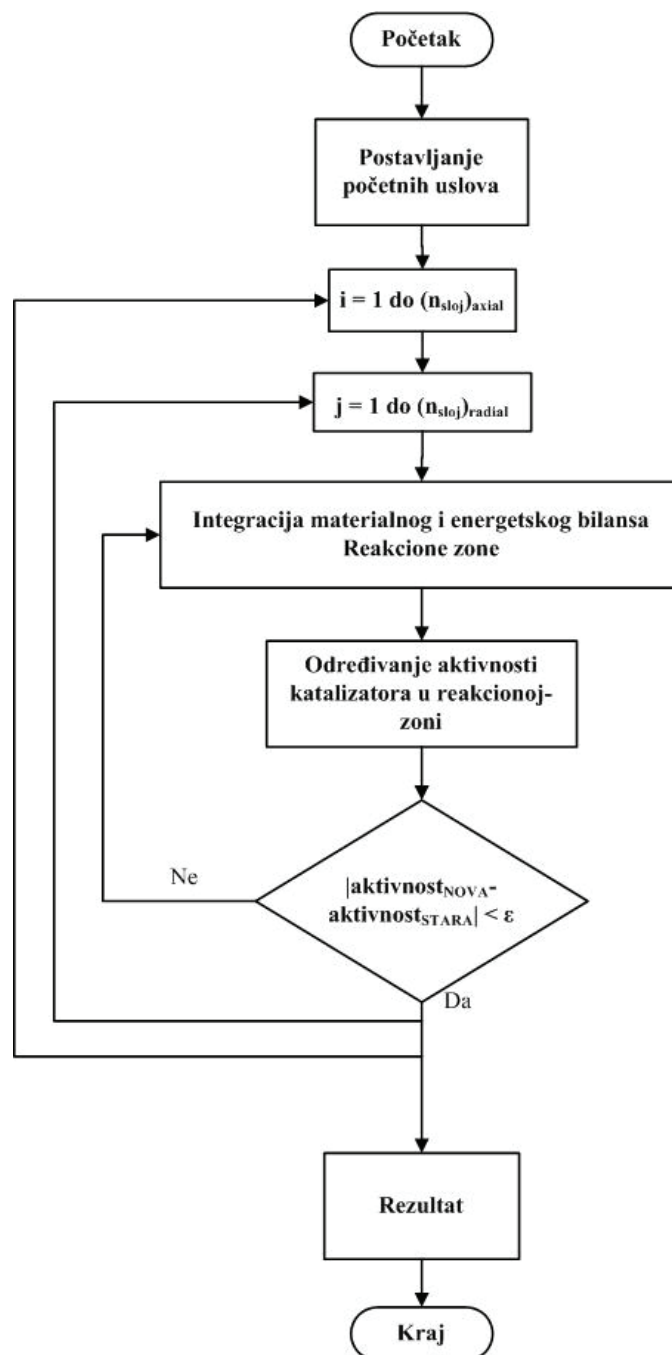
$$(m_{gorivo})_i = \frac{Q_{peć}}{\eta_{peć} \cdot \Delta H_{sag}} \quad (4.15)$$

gde su: m_{gorivo} - količina energenata potrebna u procesnoj peći i (kg/h), $Q_d = \Delta H_{sag}$ - donja toplotna moć (J/kg), a $\eta_{peć}$ - efikasnost procesne peći.

Donja toplotna moć energeneta (goriva) oslobođena tokom sagorevanja energenata određuje se prema jednačini (4.16):

$$Q_d = \Delta H_{sag} = (\Delta H_R + \Delta H_{sag}^0 + \Delta H_P) \cdot M_w \quad (4.16)$$

gde su: ΔH_{sag} - toplota sagorevanja (J/kmol), ΔH_R - toplota neophodna da se reaktanti dovedu sa početne na standardnu temperaturu (25°C) (J/kmol), ΔH_{sag}^0 - standardna toplota sagorevanja (J/kmol), ΔH_P - toplota neophodna da se proizvodi dovedu sa standardne na krajnju temperaturu (J/kmol), a M_w – molarna masa energenta (kmol/kg).



Slika 4.4 Algoritam za proračun reaktora sa pokretnim slojem

4.1.4 Model kompresora i izvora električne energije

Kompresor se upotrebljava za regulaciju pritiska u procesu, podešavanjem vrednosti pritiska recikl gasa (Slika 4.1). Količina električne energije koja je potrebna za rad adijabatskog jednostepenog kompresora, izračunava se pomoću jednačine [93]:

$$P_{komp} = \eta_{komp} \cdot F_{rec} \cdot R \cdot T_{ulaz} \left(\frac{k}{k-1} \right) \left[\left(\frac{P_{izlaz}}{P_{ulaz}} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \quad (4.17)$$

gde su: P_{komp} - snaga kompresora (J/h), F_{rec} - molarni protok recikl gasa (kmol/h), R - univerzalna gasna konstanta (J/kmol/K), k - odnos vrednosti toplotnih kapaciteta pri konstantnom pritisku i konstantnoj zapremini, η_{komp} - efikasnost kompresora, P_{ulaz} i P_{izlaz} - pritisci na ulazu i izlazu iz kompresora (Pa), a T_{ulaz} - ulazna temperatura (K).

U rafinerijskim kompleksima električna energija se generiše unutar postrojenja u tzv. energanama. Sagorevanjem energenata u kotlovima generiše se para veoma visokog pritiska, koja se zatim sprovodi u parnu turbinu (Slika 4.5) [94]. Parne turbine uglavnom spadaju u tzv. kondenzujuće turbine [94], za koje je karakteristično da je pritisak pare na izlazu manji od atmosferskog. Na ovaj način se maksimalna količina termičke energije konvertuje u električnu.

U energanama tretman vode predstavlja ključan segment za optimalnu i efikasnu proizvodnju električne energije. Sirova voda koja se uvodi u sistem za proizvodnju pare sadrži određenu količinu suspendovanih čestice, rastvorenih soli i gasova čije uklanjanje je neophodno za neometan rad procesa. Suspendovane čestice se uklanjaju upotrebom pešćanih filtera. Nakon uklanjanja suspendovanih čestica, tretirana voda se odvodi u sistem za dejonizaciju, u kojem se joni uklanjanju pomoću jonoizmenjivačkih smola. Dejonizovana voda se zatim odvodi u aeratore gde se uklanjanju rastvoreni gasovi [94].

Količina električne energije koja se dobija iz kondenzujuće turbine definisana je jednačinom:

$$P_{komp} = P_{turb} = \eta_{turb} \cdot F_{para} \cdot (h_{pvp} - h_{kond}) \quad (4.18)$$

gde su: P_{turb} - snaga turbine (J/h), F_{para} - molarni protok pare (kmol/h), h_{pvp} - entalpija pare visokog pritiska (J/kmol), h_{kond} - entalpija pare na izlasku iz turbine (J/kmol), a η_{turb} - efikasnost turbine.

Toplotni protok koji je potreban za dobijanje pare visokog pritiska u kotlu izračunava se pomoću jednačine :

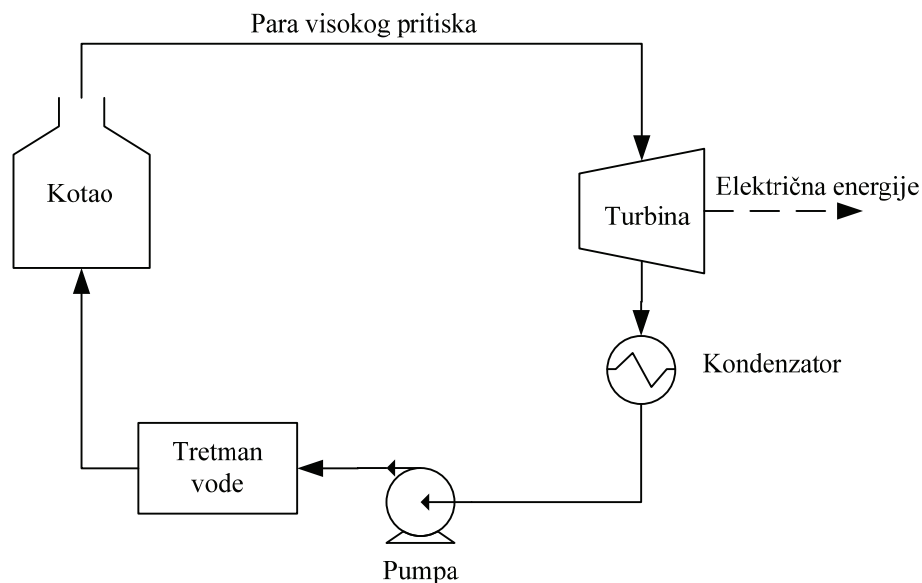
$$Q_{para} = F_{para} \int_{T_{kotoa}}^{T_{pvp}} C_{p,H_2O} \cdot dT \quad (4.19)$$

gde su: Q_{para} - toplotni protok potreban da bi se proizvela para visokog pritiska (J/h), C_{pH_2O} - specifični toplotni kapacitet vode (J/kmol·K), a T_{PVP} i T_{kotoa} - temperature na izlazu i ulazu u bojler (K).

Količina energenta potrebna za proizvodnju pare visokog pritiska u bojleru, izračunava se pomoću jednačine:

$$(m_{gorivo})_{kotoa} = \frac{Q_{para}}{\eta_{kotoa} \cdot Q_d} \quad (4.20)$$

gde su: m_{goriva} - masa energenta potrebna za sagorevanje u kotlu (kg/h), η_{kotoa} - efikasnost kotla, a Q_d – donja toplotna moć sagorevanja energenta (J/kg).



Slika 4.5 Šematski prikaz sistema za proizvodnju električne energije

4.1.5 Model separatora

Separator (Slika 4.6) u kome se odvija proces separacije vodonika i ostalih gasova od težih komponentata, modelovan je kao aparat u kome je konstantna temperatura, pri čemu je na proračun primenjena Rachford-Rice procedura [95], definisana jednačinama (4.21a) – (4.21e):

$$\varphi(\Psi) = \sum_{i=1}^{N_{komp}} \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)} - 1 = 0 \quad (4.21a)$$

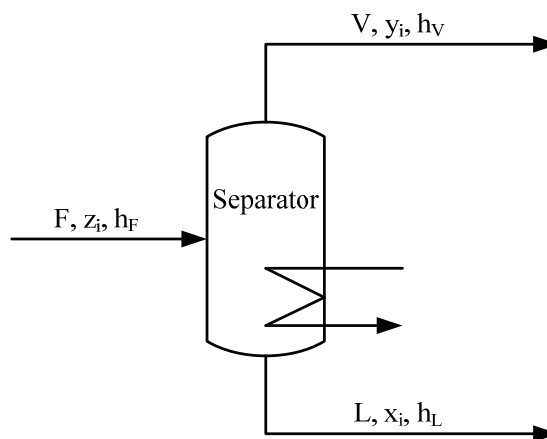
$$V = F \cdot \Psi \quad (4.21b)$$

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)} \quad (4.21c)$$

$$y_i = K_i \cdot x_i \quad (4.21d)$$

$$Q = h_v \cdot V + h_L \cdot L - h_f \cdot F \quad (4.21e)$$

gde su: z_i , x_i , y_i – molski udeli komponenata u ulaznoj i izlaznim strujama, K_i - ravnotežni odnos para-tečnost za komponentu i , F , V , L - molski protoci ulaza, gasovite i tečne faze (kmol/h), Ψ - odnos molskog protoka izlazne gasne struje i ulazne struje (V/F), Q - toplotni protok (J/h), h_F, h_V, h_L - entalpije ulazne i izlaznih struja (J/kmol), a N_{komp} - broj komponenata.



Slika 4.6 Šematski prikaz izoternskog separatora

Za određivanje vrednosti ravnotežnog odnosa para-tečnost komponenata u smeši korišćena je Soave-Redlich-Kwong-ova jednačina stanja [44], koja je detaljnije data u delu 3.2. SRK jednačina stanja je ugrađena u model preko termodinamičkog paketa Simulis Thermodynamic [40].

4.1.6 Model razmenjivača toplote

U razmenjivaču toplote, izlazna struja iz poslednjeg reaktora razmenjuje toplotu sa ulaznom strujom (Slika 4.1). Od razmenjenog toplotnog protoka u ovom razmenjivaču zavisi

toplotni protok koji je potrebno obezbediti u prvoj procesnoj peći, a samim tim i zahtevana količina energenata.

Rigorozan model za ovaj aparat nije potreban, pa je razmenjivač modelovan korišćenjem makroskopskog energetskog bilansa. Pretpostavljeno je da je unutar razmenjivača toplote dostignuta minimalna temperaturna razlika od 50°C između tople i hladne struje.

Toplotni protok koji topla struja predaje hladnoj izračunava se pomoću jednačine :

$$Q_{izlaz} = F_{izlaz} \cdot \int_{T_{h,1}}^{T_{h,2}} c_{p,izlaz} dT \quad (4.22)$$

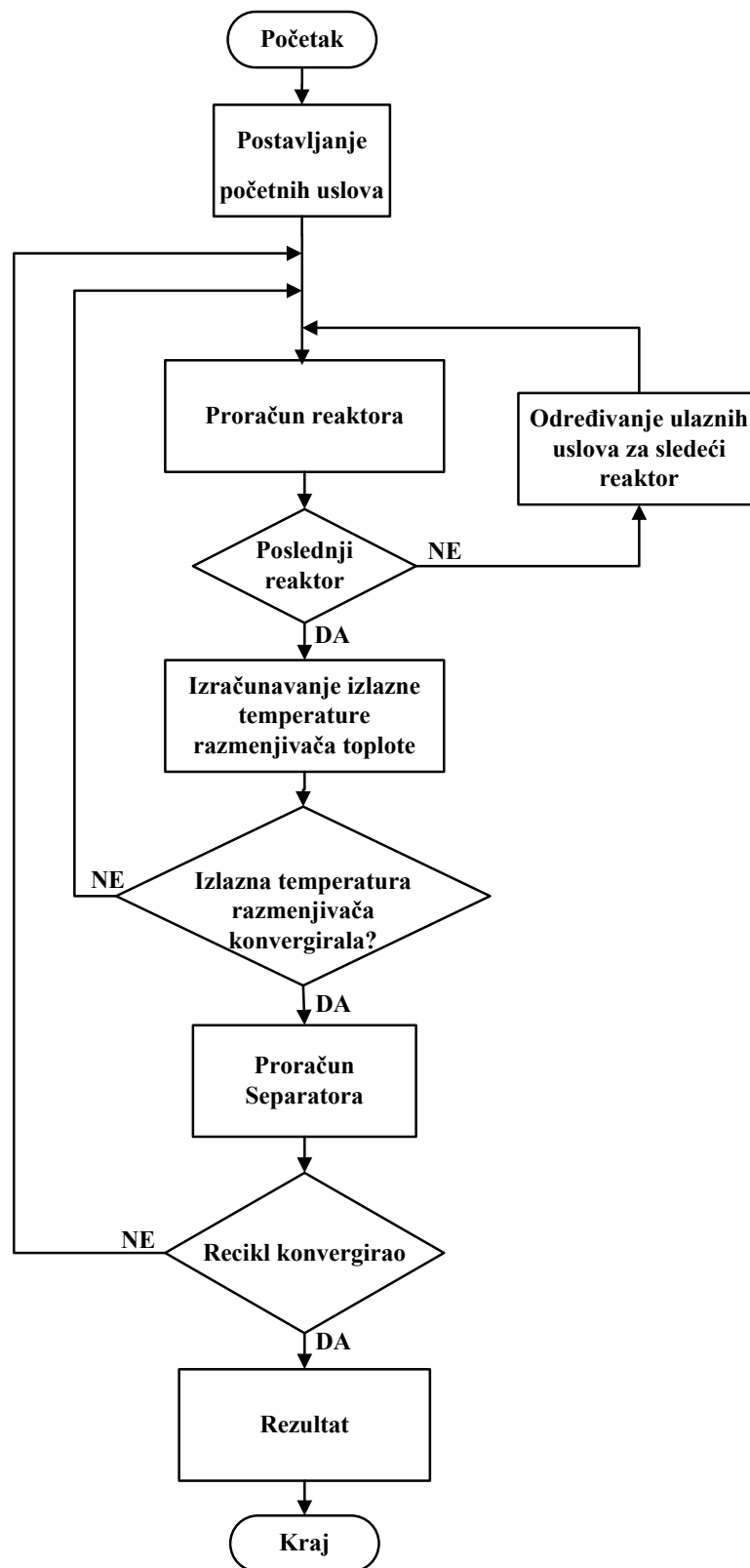
dok je toplotni protok koji hladna struja dobija od tople izračunava pomoću jednačine :

$$Q_{sarža} = F_{sarža} \cdot \int_{T_{c,1}}^{T_{c,2}} c_{p,sarža} dT \quad (4.23)$$

gde su: $F_{sarža}$, F_{izlaz} , - molski protoci šarže i izlazne struje iz reaktora (kmol/h), $C_{p,sarže}$, $C_{p,izlaz}$ - toplotni kapaciteti šarže i izlazne struje iz reaktora (J/kmol·K), T_{h1} , T_{h2} - ulazne i izlazne temperature tople struje (K), a T_{c1} , T_{c2} - ulazne i izlazne temperature hladne struje u razmenjivaču toplote (K).

4.1.7 Algoritam za simulaciju kontinualno-regenerativnog procesa

Na Slici 4.7 prikazan je algoritam za proračun procesa katalitičkog reforminga benzina na bazi Slike 4.1. Kada sastav recikla jednom konvergira odnosno kada se uspostavi materijalni bilans recikla izračunavaju se osobine proizvoda, kao što su zapreminski protok i sastav reformata.



Slika 4.7 Algoritam za proračun kontinualno-regenerativnog procesa

4.2 Energetska optimizacija kontinualno-regenerativnog procesa katalitičkog reforminga benzina

Proces katalitičkog reforminga benzina zahteva veliku količinu energije, koja se obezbeđuje sagorevanjem energenata. Toplota se koristi za zagrevanje reakcione smeše, kao i za proizvodnju električne energije u energanama. Iz navedenog, može se zaključiti da operativnim troškovima procesa katalitičkog reforminga benzina u potpunosti dominiraju troškovi vezani za potrošnju energenata.

U svim prethodnim studijama optimizacije procesa, optimalni radni uslovi određeni su optimizovanjem funkcije cilja, koja je definisana isključivo preko ekonomskih parametara odnosno minimizovanjem cene koštanja po jedinici proizvoda. Nedostatak primenjene funkcije cilja leži u činjenici da cene energenata i proizvoda mogu varirati tokom godine u zavisnosti od uslova na tržištu.

Takođe, funkcija cilja definisana preko cene koštanja ne uzima u obzir uticaj radnih uslova na životnu sredinu.

Da bi se izbegli nedostaci vezani za upotrebu funkcije cilja definisane preko cene koštanja, uspostavljena je opšta funkcija cilja, koja je definisana preko količine potrošenih energenata. S obzirom, da su operativni troškovi vezani za potrošnju energenata, kao i da se uticaj procesa na životnu sredinu ogleda u količini emitovanih gasova, nastalih kao posledica procesa sagorevanja, funkcija cilja upotrebljena u ovoj doktorskoj disertaciji za energetska optimizovanje procesa katalitičkog reforminga benzina, definisana je kao odnos količine potrošenih energenata po jedinici dobijenog proizvoda:

$$f = \frac{m_{\text{energenata}}}{m_{\text{reformete}}} \quad (4.24)$$

Ovako definisana funkcija cilja obezbeđuje da proces ima najbolje performanse u svakom trenutku, bez obzira na spoljašnje uticaje, kako sa ekonomskog tako i sa stanovišta zaštite životne sredine.

Pored funkcije cilja neophodno je definisati opsege u kojima se nalaze operativne promenljive, kao i ograničenja zavisnih promenljivih (kvalitet proizvoda, količina formiranog koksa).

Tokom analize podataka industrijskog eksperimenta izvedenog u Rafineriji nafte Pančevo [42], kao i nekoliko literarnih izvora [8,9,12,20,64], došlo se do zaključka da su ulazne temperature reakcione smeše u svaki od reaktora podešene tako da imaju ujednačene

vrednosti, što je bila uobičajena, ali ne i optimalna rafinerijska praksa. U ovom radu je jedan od ciljeva bio da se uradi analiza uticaja raspodele temperature na ulazu u reaktore.

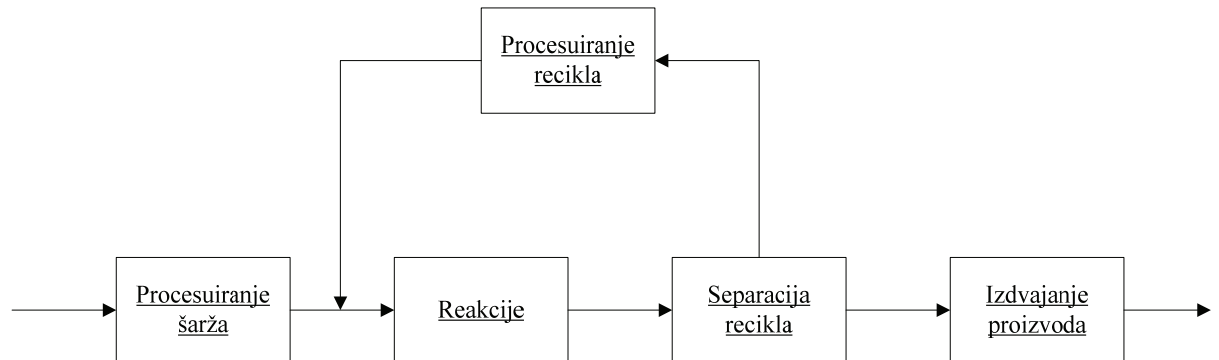
U svim do sada objavljenim radovima za optimizaciju procesa katalitičkog reforminga benzina, oktanski broj upotrebljen je za određivanje kvaliteta dobijenog proizvoda. Twu i Coon [96] su prezentovali studiju u kojoj su pokazali da se oktanski broj ne može precizno izračunati samo na bazi sastava molskih udela komponenata i njihovih pojedinačnih oktanskih brojeva, već je u jednačinu potrebno uvesti korekcionni član čije je koeficijente potrebno eksperimentalno odrediti.

S obzirom, na činjenicu da je vrednost oktanskog broja teško precizno odrediti samo preko sastava proizvoda, kao i imajući u vidu da se u rafinerijama za ocenu kvaliteta proizvoda koriste vrednosti dobijene „PIONA“ analizom, u ovoj doktorskoj tezi kriterijumi za ocenu kvaliteta proizvoda izvedeni su na osnovu „PIONA“ analize. Kvalitet proizvoda je određen preko molskih udela aromata, naftena, normalnih i izo-parafina prisutnih u proizvodu, što je omogućilo da se uspostave strožije specifikacije kvaliteta proizvoda, pre svega vezane za dozvoljenu količinu benzena u proizvodu. Da bi tokom optimizacije kvalitet reformata bio iznad određene granice, ograničenja tipa nejednakosti su uvedena preko molskih udela aromata, normalnih i izo-parafina u reformatu. Ograničenje za srednji maseni udeo koksa na katalizatoru je uvedeno kako bi se obezbedilo stabilno funkcionisanje sistema za regeneraciju katalizatora. Doolin i saradnici [87] objavili su studiju u kojoj su pokazali da je za stabilno funkcionisanje sistema regeneracije katalizatora, maksimalno dozvoljen srednji maseni udeo koksa na katalizatoru od 7 mas%, tako da je ova vrednost uneta kao ograničenje tipa nejednakosti u definiciju optimizacionog problema.

Za energetske optimizacije procesa upotrebljen je modularni simulacioni pristup, čija se prednost u optimizacionim studijama vidi u činjenici da je relativno jednostavan za konstruisanje, kao i da je za svaki aparat koji se simulira vezana numerička procedura za njegovo izračunavanje [97]. Problemi konvergencije se lakše mogu uočiti i rešiti u modularnom pristupu, ali nedostatak ovog pristupa je veliki broj iteracija, koje imaju uticaj na vreme potrebno za optimizaciju [97], što je naročito izraženo kod procesa sa reciklom.

Prilikom optimizacije procesa, pored jednačina koje definišu maseni i energetske bilans procesa, neophodno je u skupu nezavisnih promenljivih posmatranog sistema, identifikovati podskup radnih veličina, čijom se promenom minimizuje funkcija cilja. Radni uslovi, tj. operativne promenljive, predstavljaju optimizacione stepene slobode, koji su obično selektovani iz skupa nezavisnih promenljivih.

Uprošćen šematski prikaz modelovanja optimizacionog problema upotrebom modularnog pristupa prikazan je na Slici 4.8. Model je sastavljen od jednačina i procedura za sledeće module: procesuiranje šarže, reakcije, separaciju recikla, procesuiranje recikla i izdvajanja proizvoda. Na osnovu slike 4.8 vidi se da su moduli reakcije, separacije recikla i procesuiranje recikla međusobno zavisni, tako se se u modularnim pristupu proračun petlje koju čine ovi moduli ponavlja do postizanja konvergencije.



Slika 4.8 Uprošćeni šematski prikaz optimizacije procesa primenom modularnog metoda

Funkcija cilja, kao i zadati granični uslovi, u opštem obliku mogu se prikazati matematičkim izrazima (4.25a)- (4.25d):

- Funkcija cilja

$$f(x) \rightarrow \min \quad (4.25a)$$

- Ograničenja tipa jednakosti i nejednakosti

$$g(x) \leq 0 \quad (4.25b)$$

$$h(x) = 0 \quad (4.25c)$$

$$x_i^{donja} \leq x_i \leq x_i^{gornja} \quad (4.25d)$$

gde su: x – radni parametri, $f(x)$ - skalarna vrednost funkcije cilja, $g(x)$ - vektor funkcija ograničenja tipa nejednakosti, a $h(x)$ – vektor funkcija ograničenja tipa jednakosti.

Funkcije ograničenja obrazuju region za operative promenljive, pri čemu, broj stepena slobode u optimizaciji zavisi od odnosa broja promenljivih čije se vrednosti optimizuju i broja funkcija ograničenja tipa jednakosti. Broj optimizovanih promenljivih

mora biti veći od broja funkcija za ograničenja tipa jednakosti [37]. S obzirom, da u definisanom sistemu nema ograničenja tipa jednakosti, ovaj uslov je uvek zadovoljen.

Vrednost globalnog minimuma funkcije cilja prikazane matematičkim izrazima (4.25a) – (4.25d), može se odrediti nekom od gradijentnih optimizacionih metoda, kada funkcija cilja ima konveksan oblik. U opštem slučaju, veliki broj funkcija nije konveksan, a vrednost dobijenog minimuma zavisi od prvih pretpostavki radnih uslova. Tada optimum (minimum funkcije cilja) određen metodom gradijenata, predstavlja lokalni minimum [37]. Vrednost globalnog minimuma može se odrediti nalaženjem minimuma funkcije za različite vrednosti prvih pretpostavki [37].

U cilju nalaženja globalnog minimuma, za pretraživanje celog opsega vrednosti radnih uslova upotrebljena je „Random Walk“ (RW) metoda [98], koja spada u tip negradijentnih ili tzv. metoda nultog reda. Ona je izabrana zbog jednostavnosti, kao i zato što se vrednosti radnih uslova (operativnih promenljivih) nalaze u relativno uskom opsegu. Za „Random Walk“ metodu je karakteristično da je pravac pretrage u svakoj iteraciji određen generisanjem slučajnih brojeva [98]. „Random Walk“ metoda se koristi za optimizacione probleme u kojima nema ograničenja. U svakom slučaju, u ovom radu postavljeni problem predstavlja optimizacioni problem sa ograničenjima, da bi se „Random Walk“ metoda primenila, optimizacioni problem sa ograničenjima mora biti preveden u optimizacioni problem bez ograničenja.

Ovo se može ostvariti uvođenjem eksterne „penalty“ funkcije [99], koja se koristi da se ne bi prekršila ograničenja vezana za kvalitet proizvoda i dozvoljenu količinu koksa na katalizatoru. Optimizacioni problem, definisan izrazima (4.25a) – (4.25d), posle transformacije, može se svesti na jednačine:

$$F(x_i, r_h, r_g) = f(x_i) + r_h \left[\sum_{k=1}^l h_k(x_i)^2 \right] + r_g \left[\sum_{j=1}^m (\max\{0, g_j(x_i)\})^2 \right] \rightarrow \min \quad (4.26a)$$

$$x_i^{donja} \leq x_i \leq x_i^{gornja} \quad (4.26b)$$

gde su: r_h, r_g – „penalty“ konstante (multiplikatori).

S obzirom, da u razmatranom problemu ne postoje ograničenja tipa jednakosti, drugi član na desnoj strani jednačine (4.26a) ima nultu vrednost.

U cilju ubrzanja procesa pretrage polja funkcije cilja, potraga za globalnim optimumom polazi od prve pretpostavke, koja zadovoljava sva ograničenja. Nakon pronalaženja minimuma „Random Walk“ metodom, a s obzirom da ona ne daje egzaktnu

vrednost optimuma, metoda kvadratnog programiranja (SQP) [37] se upotrebljava u cilju dodatnog rafinisanja rešenja.

Metoda kvadratnog programiranja spada u gradijentne direktne metode za optimizaciju sa ograničenjima [37]. Za razliku od drugih, ova metoda direktno uključuje ograničenja prilikom traženja rešenja. SQP metoda je zasnovana na linearizaciji funkcije oko trenutne projektovane tačke pomoću Taylor-ovog reda, odnosno uzima u obzir kvadratni ekspanzioni član Taylor-ovog reda.

Sada se problem pronalaženja minimuma funkcije cilja svodi na set izraza (4.27a) – (4.27d) [100]:

$$\tilde{f}(\Delta X) = f(X_i) + \nabla f(X_i)^T \Delta X + \frac{1}{2} \Delta X^T \nabla^2 f(X_i) \Delta X \rightarrow \min \quad (4.27a)$$

Ograničenja

$$\tilde{h}(\Delta X): h_k(X_i) + \nabla h_k^T(X_i) \Delta X = 0; \quad k = 1, 2, \dots, l \quad (4.27b)$$

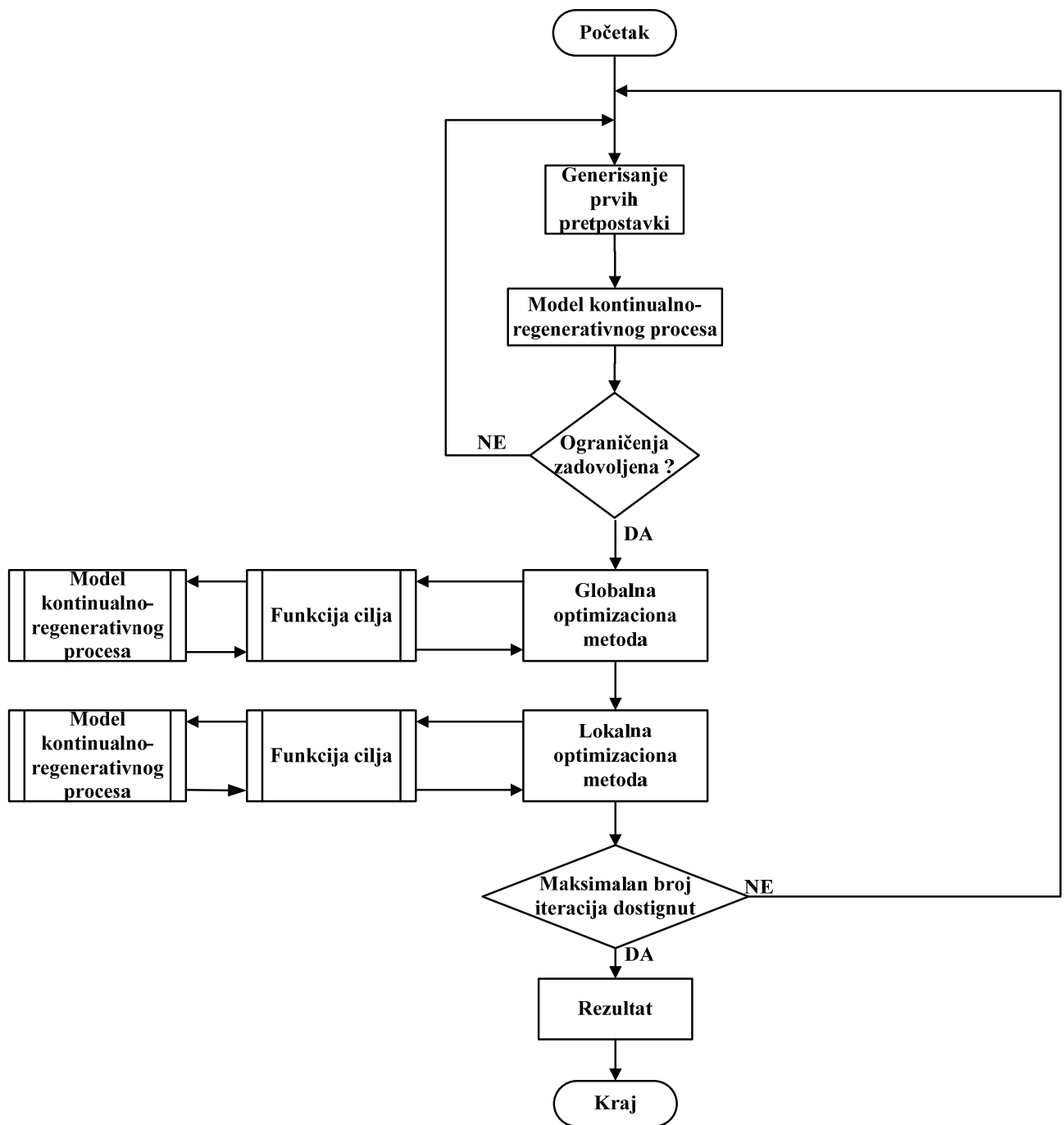
$$\tilde{g}(\Delta X): g_j(X_i) + \nabla g_j^T(X_i) \Delta X \leq 0; \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (4.27c)$$

$$\Delta x_i^{donja} \leq \Delta x_i \leq \Delta x_i^{gornja}; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4.27d)$$

gde su: ∇f - Jacobian-ova matrica, a $\nabla^2 f$ - Hessian-ova matrica. Detalji vezani za primenu metode, kao i tehnike rešavanja dati su u literaturi [37,100].

Algoritam za energetsku optimizaciju kontinualno-regenerativnog procesa prikazan je na Slici 4.9. Procedura počinje sa vektorom prvih pretpostavki, nakon čega se uključuje model za kontinualno-regenerativni proces (Slika 4.7) da bi se odredilo da li su ograničenja zadovoljena ili nisu. Ako ograničenja nisu zadovoljena, prva pretpostavka se odbacuje i traži se nova, koja zadovoljava uslove ograničenja, čime se obezbeđuje da potraga za minimumom uvek kreće iz mogućih vrednosti radnih promenljivih. Posle određivanja moguće prve pretpostavke, algoritam nalazi optimalne vrednosti radnih uslova primenom „Random Walk“ i metode kvadratnog programiranja. U cilju pronalaženja globalnog minimuma procedura se ponavlja N puta.

Operativne promenljive su ograničene u vrlo uskom opsegu i prikazane su u Tabeli 4.5, zajedno sa vrednostima gornje i donje granice optimizacije.



Slika 4.9 Algoritam za energetske optimizacije kontinualno-regenerativnog procesa

4.3 Rezultati dobijeni energetsom optimizacijom i diskusija rezultata

Metoda za energetska optimizaciju, koja je razvijena u ovom radu, testirana je na sistemu čiji su radni parametri prikazani u Tabeli 4.1, dok je sastav šarže prikazan je u Tabeli 4.2.

Tabela 4.1 Radni parametri kontinualno-regenerativnog procesa

Radni parametri	Vrednosti radnih parametara	
Pritisak (MPa)	0.35	
Maseni protok šarže (kg/h)	22400	
Vreme zadržavanja katalizatora (dan)	7	
Masa katalizatora (kg)	Reaktor 1	5500
	Reaktor 2	7600
	Reaktor 3	12640
Ulazna temperatura (K)	Reaktor 1	773.15
	Reaktor 2	773.15
	Reaktor 3	773.15

Tabela 4.2 Molski udeli komponenata u šarži

Komponente	Molski udeli	Komponente	Molski udeli	Komponente	Molski udeli
P ₅	0.75%	iP ₇	5.26%	N ₉₊	15.84%
nP ₆	4.81%	iP ₈	5.77%	A ₆	0.44%
nP ₇	5.42%	iP ₉₊	11.05%	A ₇	1.48%
nP ₈	4.73%	N ₆	4.14%	A ₈	2.42%
nP ₉₊	14.28%	N ₇	7.84%	A ₉₊	3.94%
iP ₆	4.45%	N ₈	7.38%	Ukupno	100%

Rezultati dobijeni simulacijom modela za kontinualno-regenerativni proces upoređeni su sa vrednostima za kontinualno-regenerativno pilot postrojenja [101] (Tabela 4.3). Upoređivanjem vrednosti operativnih indeksa dobijenih simulacijom i eksperimentalnih vrednosti [101], može se zaključiti da se rezultati simulacije dobro slažu sa eksperimentalnim. Vrednosti ostalih procesnih veličina dobijenih simulacijom, prikazani su u Tabeli 4.4. Operativne promenljive koje su optimizovane su: ulazne temperature u reaktore i odnos molskih udela vodonika prema ugljovodicima na ulazu u prvi reaktor (HC/H₂). Za prikazani sistem sa tri reaktora u seriji, ukupan broj operativnih promenljivih je četiri.

Tabela 4.3 Vrednosti operativnih indeksa dobijenih modelom i eksperimentom

Operativni indeksi	Izračunato	Eksperiment [101]
Koncentracija vodonika, mol%	88.0	91.3-96.7
Masni udeo koksa, mas%	4.8	3-7
Oktanski broj	94.8	90-103

U ovom radu prirodni gas je upotrebljen kao izvor toplote. Maksimalan dozvoljen srednji udeo ograničen je na 7 mas% [87].

Rezultati optimizacije dobijeni u ovom radu prikazani su u Tabeli 4.4. Kvalitet reformata je skoro identičan kvalitetu reformata u osnovnom slučaju. Upoređivanjem vrednosti promene temperature u osnovnom i optimizovanom slučaju za svaki od reaktora, dobijaju se veoma slični rezultati, što ukazuje da je za istu količinu šarže potrebna ista energija za odvijanje procesa.

Upoređivanjem molskih protoka recikl gasa, vidi se da je on za 16% manji u optimizovanom slučaju nego u osnovnom slučaju, što dovodi do smanjivanja ukupnog molarnog protoka fluida kroz reaktore. Ovo utiče, ne samo na smanjivanje potrebne količine energenata u procesnim pećima, već i na smanjenje potreba za proizvodnjom električne energije. Ukupna potrošnja energenata u optimizovanom slučaju je manja za oko 4.3% nego u osnovnom. Količina proizvedenog reformata je za 1% veća nego u osnovnom slučaju, što je direktna posledica smanjenja brzine reakcije krekovanja (usled smanjenja koncentracije vodonika). Smanjenjem koncentracije vodonika u optimizovanom slučaju povećana je srednja količina koksa na katalizatoru sa 4.8% na 5.3%. S obzirom na to da se u procesu regeneracije katalizatora koks uklanja kontrolisanim sagorevanjem, zbog egzoternosti procesa nije potrebna dodatna energija. Troškovi za proces kalcinacije i oksihloritacije su identični kao u osnovnom slučaju.

Na slici 4.10 prikazana je raspodela koksa (preko bezdimenzionog rastojanja) u aksijalnom i radijalnom pravcu, u svim reaktorima. Bezdimenziona rastojanja se mogu definisati pomoću izraza:

$$r = \frac{\text{radialno rastojanje}}{\text{prečnik reaktora}} \quad (4.28a)$$

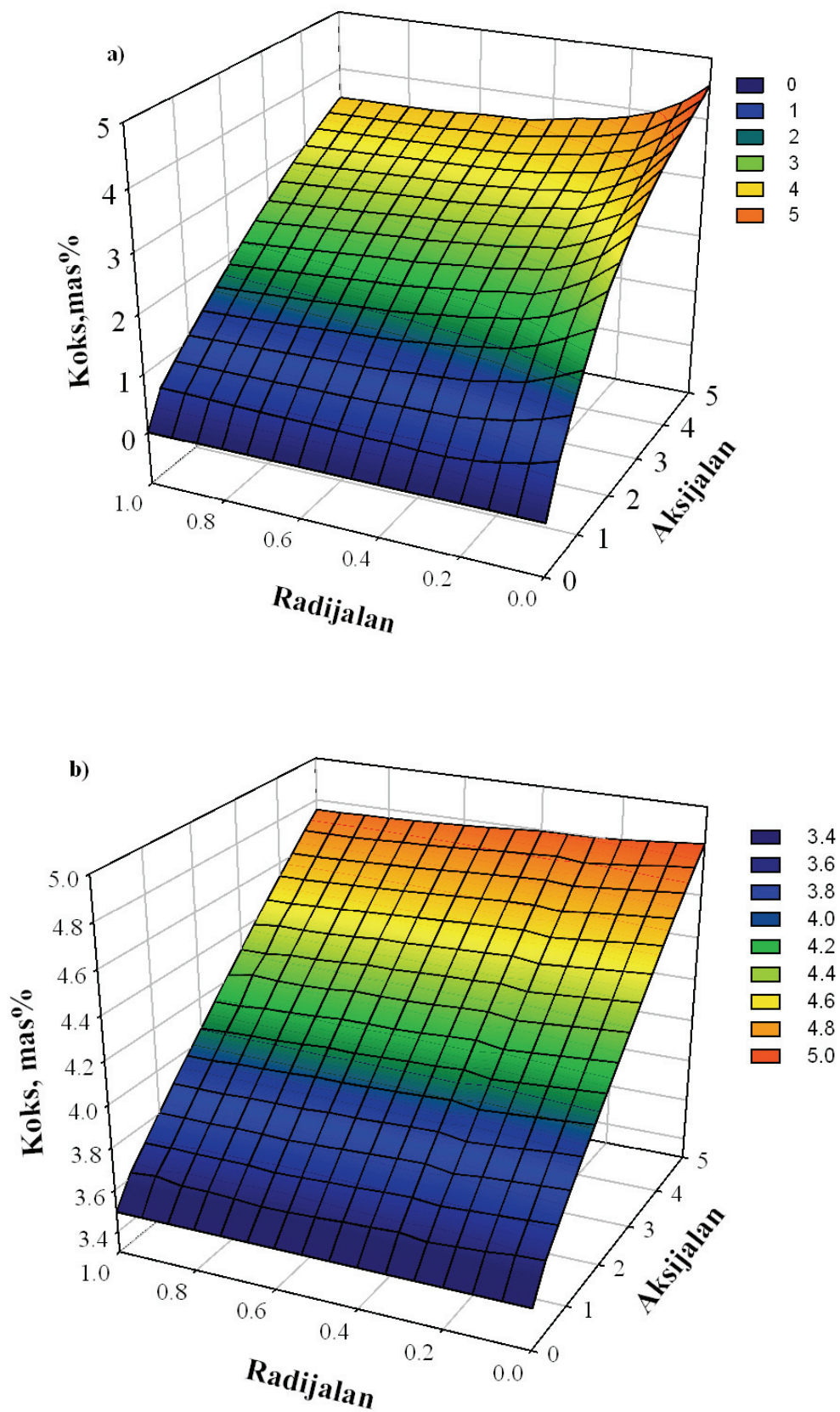
$$l = \frac{\text{aksijalno rastojanje}}{\text{prečnik reaktora}} \quad (4.28b)$$

Tabela 4.4 Vrednosti procesnih promenljivih za osnovni i optimizovani slučaj

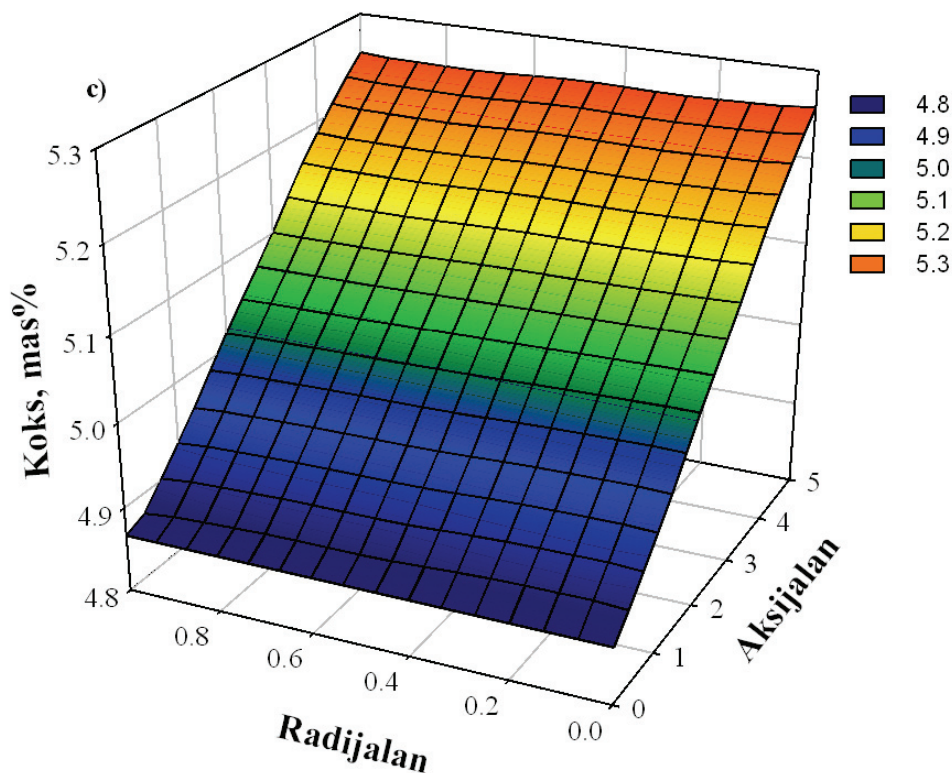
Procesna Promenljiva	Jedinica	Osnovni slučaj	Optimizovani slučaj
$(x_{H_2})_{recikl}$	mol%	0.88	0.89
$(x_{Ar})_{reformat}$	mol%	0.61	0.61
$(x_{nP})_{reformat}$	mol%	0.12	0.11
$(x_{iP})_{reformat}$	mol%	0.21	0.22
$(x_N)_{reformat}$	mol%	0.06	0.06
H ₂ /HC	mol _{H₂} /mol _{HC}	2	1.86
Količina koksa	mas%	4.8	5.3
$(T_{in})_{reaktor,1}$	K	773.15	771.93
$(T_{in})_{reaktor,2}$	K	773.15	767.15
$(T_{in})_{reaktor,3}$	K	773.15	767.15
$(T_{out})_{reaktor,1}$	K	712.15	710.93
$(T_{out})_{reaktor,2}$	K	733.05	727.65
$(T_{out})_{reaktor,3}$	K	765.15	757.15
$(\Delta T)_{reaktor,1}$	K	61.00	61.00
$(\Delta T)_{reaktor,2}$	K	40.10	39.50
$(\Delta T)_{reaktor,3}$	K	8.00	10.00
Reformat	kg/h	20212.20	20438.05
Prirodni gas	kg/h	1829.66	1764.55
Recikl	kmol/h	616.60	532.18
F-ja cilja	kg _{fuel} /kg _{reformat}	0.09	0.0863

Tabela 4.5 Opseg optimizacije radnih uslova

Optimizovani radni uslovi	Jedinica	Niža granična vrednost	Viša granična vrednost
Ulazna temperatura u prvi reaktor	K	763.15	821.15
Ulazna temperatura u drugi reaktor	K	763.15	821.15
Ulazna temperatura u treći reaktor	K	763.15	821.15
Odnos H ₂ /HC	-	1.0	3.0



Slika 4.10 Raspodela koksa u aksijalnom i radijalnom pravcu za sistem reaktora: a) prvi reaktor; b) drugi reaktor; c) treći reaktor



Kao što je bilo i očekivano, zbog veoma male koncentracije vodonika i relativno velike koncentracije alkilciklopentana, najveće količine koksa nastaju na ulazu reakcione smeše u prvi reaktor (Slika 4.10a). Pretpostavljeno je da su čestice katalizatora idealno izmešane pre ulaska u drugi, odnosno treći reaktor, tako da je pretpostavljena uniformna raspodela koksa na ulazu u drugi, odnosno treći reaktor i ona je jednaka srednjoj količini koksa na izlazu iz prethodnog reaktora. Količina koksa u drugom reaktoru je najveća, takođe na ulazu reakcione smeše u sloj katalizatora (Slika 4.10b), ali je promena u raspodeli koksa u radijalnom pravcu manja nego u slučaju prvog reaktora, kao i promena u raspodeli koksa u aksijalnom pravcu. Za treći reaktor je karakteristično da je raspodela koksa u radijalnom pravcu skoro uniformna, dok je promena količine koksa u aksijalnom pravcu dosta manja nego u reaktorima koji mu prethode (Slika 4.10c).

Na osnovu navedenog može se zaključiti da predložena metoda za energetska optimizaciju dovodi do značajnog poboljšanja modelovanja osobina procesa. Bolje performanse procesa ogledaju se u manjoj potrošnji energenata po jedinici proizvoda i povećanju proizvodnje reformata, što značajno smanjuje operativne troškove postrojenja i dovodi do povećanja profita. Smanjenje energetskih troškova unapređuje ne samo

profitabilnost procesa, već u značajnoj meri smanjuje i količinu emitovanih gasova, što ima uticaj na smanjenje ekološkog rizika.

Implementacijom paketa mera Evropske komisije koji se odnosi na uvođenje takse za emisije ugljen-dioksida [2], smanjenje potrošnje energenata imaće još pozitivniji uticaj na profitabilnost procesa.

Razvijena optimizaciona metoda određuje najpovoljnije vrednosti radnih uslova procesa, koje je potrebno koristiti u komercijalnim postrojenjima. Optimizaciona metoda je veoma fleksibilna, pa se može upotrebiti za određivanje najboljih radnih uslova za specificirani kvalitet reformata. Takođe, umesto predložene funkcije cilja može se upotrebiti i ekonomska funkcija cilja.

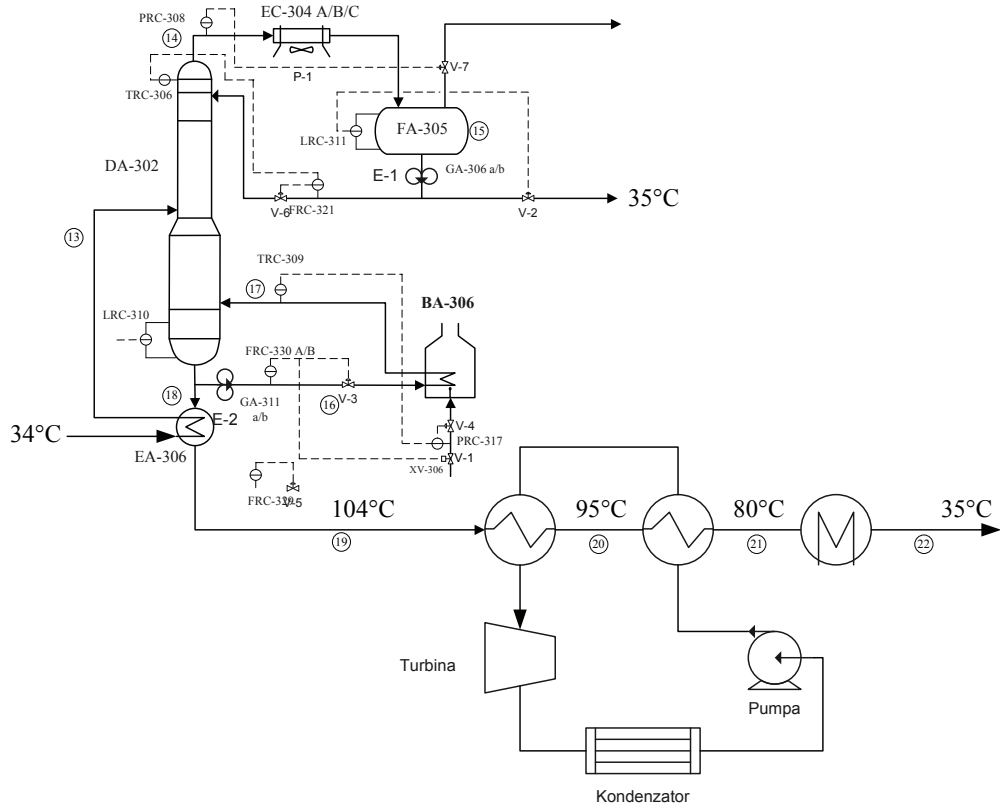
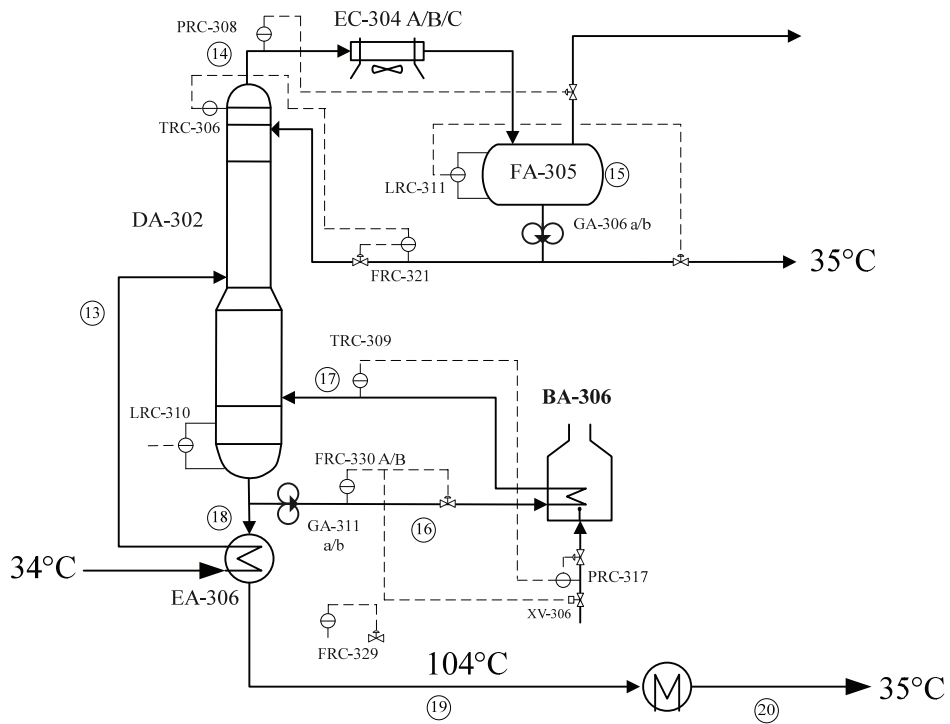
4.4 Primena Rankine-ovog ciklusa na energetske optimizaciju procesa

U poslednjih nekoliko godina značajno je poraslo interesovanje za upotrebu Rankine-ovog ciklusa za proizvodnju električne energije iz izvora niskog toplotnog kvaliteta (80-200°C). Schuster i saradnici [102] su prikazali načine korišćenja Rankine-ovog ciklusa za proizvodnju električne energije za različite izvore toplote odnosno u različitim procesima. Takođe, u literaturi [102-105] je dat veliki značaj izboru radnog fluida za povećanje efikasnost Rankine-ovog ciklusa.

U okviru doktorske teze ispitana je mogućnost upotrebe Rankine-ovog ciklusa, zatim selektovanje odgovarajućeg fluida [106], kao i mogućnosti integracije Rankine-ovog ciklusa u problem povećanja energetske efikasnosti. Na Slici 4.11 prikazana je kolona za stabilizaciju, a na šemi su navedene temperature ulaznih i izlaznih struja. Sa slike 4.11 se može zaključiti da postoji mogućnost upotrebe Rankine-ovog ciklusa na izlaznoj struji iz destilacione kolone, a koju je potrebno ohladiti od 104°C do 25°C.

Na Slici 4.12 je prikazana kolona za stabilizaciju sa integrisanim Rankine-ovim ciklusom. Kao radni fluid u ciklusu koristi se metilmetanoat, na osnovu kriterijuma Papadpulos-a i saradnika [106].

U ovom slučaju, upotrebom Rankine-ovim ciklusa moguće je proizvesti oko 200kW električne energije, što predstavlja oko 1.4% potrebne količine energije za rad kompresora.



5. Zaključak

Na početku istraživanja koja su prethodila izradi doktorske teze ustanovljeno je da je proces katalitičkog reforminga benzina energetski vrlo zahtevan, s obzirom na endotermnu prirodu reakcija koje se u njemu odvijaju i na visoku procesnu temperaturu. Potrebna količina energije obezbeđuje se sagorevanjem energenata, što direktno utiče na povećanje emisije gasova koji doprinose efektu staklene bašte. To su bili glavni razlozi zašto je proces katalitičkog reforminga benzina izabran za energetska optimizaciju.

U ovoj tezi razvijena je sistematska strategija za energetska optimizaciju procesa katalitičkog reforminga benzina, koja se sastoji iz sledećih celina:

- (i) Uspostavljanja i razvoja kinetičkog modela,
- (ii) Razvoja modela za proces katalitičkog reforminga benzina,
- (iii) Razvoja strategije za energetska optimizaciju procesa,
- (iv) Primene razvijene optimizacione strategije i
- (v) Upotrebe Rankine-ovog ciklusa za dodatnu energetska optimizaciju procesa.

Modelovanje kinetike procesa katalitičkog reforminga benzina zahtevalo je razvijanje dovoljno rigoroznog matematičkog modela koji bi adekvatno prikazao realno ponašanje sistema. Pored razvoja kinetičkog modela bilo je potrebno uspostaviti odgovarajući termodinamički model.

U cilju uspostavljanja odgovarajućeg termodinamičkog modela testirano je nekoliko modela: Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Benedict-Webb-Rubin-Starling i Chao-Seader, koji su analizirani upoređivanjem dobijenih rezultata modela i eksperimentalnih podataka preuzetih iz industrijskog eksperimenta. Na bazi dobijenih rezultata utvrđeno je da Soave-Redlich-Kwong-ov model najbolje opisuje ravnotežu para-tečnost u procesu katalitičkog reforminga benzina, tako da je ovaj model upotrebljen pri modelovanju procesa.

S obzirom, na veliki broj jedinjenja od kojih se sastoji reakciona smeša, kao i imajući u vidu veliki broj različitih vrsta reakcija koje se odvijaju, razvoj kinetičkog mehanizma veoma kompleksnog hemijskog procesa zajedno sa određivanjem parametara kinetičkog modela predstavljao je sledeći korak u izradi ove disertacije.

Razvoj novog modela bio je neophodan kako bi se adekvatno opisali procesi koji se odvijaju u realnim postrojenjima. Kinetički model razvijen u ovom radu verifikovan je upotrebom više kriterijuma. Parametri modela su određeni korišćenjem eksperimentalnih podataka semi-regenerativnog postrojenja. S obzirom, da je semi-regenerativna tehnologija zastarela, a da se sada prelazi na kontinualno-regenerativnu tehnologiju, u ovoj tezi je razvijen matematički model za kontinualno-regenerativni proces, kao i strategija za njegovu optimizaciju. Razvijeni kinetički model upotrebljen je kao jedan od sastavnih delova modela kontinualno-regenerativnog procesa. Rezultati dobijeni simulacijom celokupnog sistema, primenom razvijenog kinetičkog modela su dobro usaglašeni sa eksperimentalnim podacima, kao i zapažanjima i trendovima objavljenim u literaturi.

Na bazi prikazanih rezultata može se zaključiti da model uspešno prati realno ponašanje sistema, mada zbog nedostatka eksperimentalnih podataka za celu oblast radnih parametara postoji mogućnost odstupanja modela u opsezima za koje parametri nisu verifikovani i validirani.

Pored uobičajenih ekonomskih aspekata, cilj je bio uključivanje i činioća vezanih za zaštitu životne sredine, što je formulisanju problema optimizacije dalo dodatni zadatak. S obzirom, da u preradi nafte nema procesa koji ne štete okolini, bilo je neophodno naći kompromis između dva oprečna zahteva.

Tokom analize podataka industrijskog eksperimenta izvedenog u Rafineriji nafte Pančevo, došlo se do zaključka da su ulazne temperature reakcione smeše u svaki od reaktora podešene tako da imaju ujednačene vrednosti, što je bila uobičajena, ali ne i optimalna rafinerijska praksa. U ovom radu je urađena analiza uticaja raspodele temperature na ulazu u reaktore.

Optimizaciona analiza je pokazala da se adekvatnom raspodelom temperatura i podešavanja količine vodonika, energetska efikasnost procesa može povećati za više od 4%. Uopšteno, analiza je za datu konfiguraciju sistema identifikovala optimalne radne temperature reaktora i količine vodonika kojima se postiže maksimalana dobit.

Zaključak izvedene optimizacije prikazanog sistema je da radni uslovi dobijeni optimizacijom dovode do značajnog poboljšanja procesa, kako sa ekonomskog, tako i sa ekološkog stanovišta. Unapređenje funkcije cilja za oko 4% znači veliko povećanje profita i smanjenje emisije gasova u realnim sistemima.

U doktorskoj tezi razmatrana je mogućnost upotrebe Rankine-ovog ciklusa, za proizvodnju električne energije iz izvora niskog toplotnog kvaliteta. Pokazano je da Rankine-

ov ciklus može naći primenu u procesu katalitičkog reforminga benzina. Utvrđena je i lokacija na kojoj je potrebno instalirati Rankine-ov ciklus, kao i ušteda koja se njime postiže.

Literatura

1. International Energy Agency (2007), Tracking industrial energy efficiency and CO₂ emission, http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2007/tracking_emissions.pdf, (01.05.2010)
2. European Commission, Directive 2009/29/EC European Parliament and of the Council, http://www.consilium.europa.eu/uedocs/cms_data/docs/pressdata/en/misc/107136.pdf, (01.05.2010)
3. Energetics (2000), Energy and Environmental Profile in the US Chemical Industry, prepared for the DOE/OIT, May 2000, http://www1.eere.energy.gov/industry/chemicals/pdfs/profile_full.pdf, (01.05.2010)
4. CONCAWE (1999), Best available techniques to reduce emissions from refineries, http://193.219.133.6/aaa/Tipk/tipk/4_kiti%20GPGB/43.pdf, (01.05.2010)
5. European Commission (2003), Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries, <http://www.elaw.org/system/files/EIPPCB-BREF+-+refineries.pdf>, (01.05.2010)
6. European Commission plans legislative framework to ensure the EU meets its target for cutting CO₂ emissions from cars. Ref: IP/07/155 07/02/2007, <http://europa.eu/rapid/pressReleasesAction.do?reference=IP/07/155&format=HTML&aged=0&language=EN&guiLanguage=en>, (01.05.2010)
7. P. Leprince, Petroleum Refining Conversion Processes, Institut Francais du Petrol, Paris, 2000
8. M. Moser, Reforming – Industrial, Encyclopedia of Catalysis, John Wiley & Sons, New York, 2002
9. G. J. Antos, A. M. Aitani, Catalytic naphtha reforming, 2nd Ed, Marcel Dekker Inc, New York, 2004
10. C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto, Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, 2nd Ed, John Wiley & Sons, New York, 2006
11. G. A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken, and A. G. Oblad, Ind. Eng. Chem., 45(1953) 134–137
12. D. M. Little, Catalytic Reforming, PennWell, Tulsa, Oklahoma 1985
13. G. B. Marin, G. F. Froment, Chem. Eng. Sci., 37(1982) 759-773

14. J. G. Speight, B. Ozum, *Petroleum Refining Processes*, Marcel Dekker Inc, New York, 2002
15. F. Zaera, *Appl. Cat. A*, 229(2002), 75-91
16. B. H. Davis, *Catal. Tod.*, 53(1999) 443-516
17. American Society for Testing and Materials (ASTM). *Annual Book of ASTM Standards*; ASTM: West Conshohocken, PA, 2010; ASTM D2699-09
18. American Society for Testing and Materials (ASTM). *Annual Book of ASTM Standards*; ASTM: West Conshohocken, PA, 2010; ASTM D2010-09
19. G.B. Marin, G. F. Froment, J. J. Lerou, W. De Backer, *Simulation of a Catalytic Naphtha Reforming Unit*, EFCE, Paris, 1983, 2(27) C117-1
20. M. P. Ramage, K. R. Graziani, F. J. Krambeck, *Chem. Eng. Sci.*, 35(1980) 41-48
21. M. P. Ramage, K. R. Graziani, P. H. Shipper, F. J. Krambeck, B. C. Choi, *Adv. Chem. Eng.*, 13(1987) 193-266
22. C. A. Querini, N. S. Figoli, J. M. Parera, *Applied Catalysis*, 32(1987) 133-143
23. U. Taskar, J. B. Riggs, *AIChE J.*, 43(1997) 740 -753
24. UOP process brochures for CCR Platforming Process For Motor Fuel Production, UOP LLC, Des Plaines, Illinois, <http://www.uop.com/objects/CCR%20Platforming.pdf>, (01.05.2010)
25. Axens process brochures for Octanizing reformer options, http://www.axens.net/upload/news/fichier/ptq_q1_06_octanizing_reformer_options.pdf, (01.05.2010)
26. T. F. Edgar, D. M. Himmelblau, *Optimization of Chemical Processes*, McGraw-Hill, New York, 2001
27. W. Wei, C. A. Bennett, R. Tanaka, G. Hou, M. T. J. Klein, M. T. Klein, *Fuel Process. Technol.*, 89(2008) 344–349.
28. W. Wei, C. A. Bennett, R. Tanaka, G. Hou, M. T. J. Klein, M. T. Klein, *Fuel Process. Technol.*, 89(2008) 350–363.
29. J. W. Kuo, J. Wei, *Ind. Eng. Fundam.*, 8(1969) 124-133
30. V. W. Weekman, *AIChE Monogr. Ser.*, 75(1979) 3-29
31. P. G. Coxson, K. B. Bischoff, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26(1987) 1239-1248
32. American Society for Testing and Materials (ASTM). *Annual Book of ASTM Standards*; ASTM: West Conshohocken, PA, 1999; ASTM D5134-98

33. H. G. Krane, A. B. Groh, B. L. Schulman, and J. H. Sinfelt, in Proc. 5th World Pet. Cong., New York, 1959, Sec. III, 39-53
34. J. H. Jenkins, T. W. Stephens, Hydrocarbon Processing, Nov(1980), 163-167
35. A. M. Kugelman, Hydrocarbon Processing, Jan(1976) 95-102
36. R. L. Rowley, W. V. Wilding, J. L. Oscarson, Y. Yang, N. F. Giles, DIPPR® Data Compilation of Pure Chemical Properties, Design Institute for Physical Properties, AIChE, New York, 2010
37. L.T. Biegler , A. W. Westerberg, I. E. Grossmann, Systematic Methods of Chemical Process Design, Prentice Hall, New Jersey, 1997
38. <http://www.aspentech.com>, (01.05.2010)
39. <http://www.mathworks.com>, (01.05.2010)
40. <http://www.prosim.net/en/thermodynamics/simulist.html>, (01.05.2010)
41. M. R. Riazi, Characterization and properties of petroleum fractions, American Society for Testing and Materials (ASTM), West Conshohocken, PA, 2005
42. Projekat Ministarstava za Nauku i Tehnologiju Republike Srbije, Razvoj i primena savremenih hemijsko tehnoloških procesa i metoda za smanjenje zagađenja životne sredine u južnoj industrijskoj zoni u Pančevu, No. TR 6716, 2006
43. O. Redlich, J.N.S. Kwong, Chem. Rev., 44 (1979) 223 – 244
44. G. Soave, Chem. Eng. Sci., 27(1972) 1197-1203
45. P. L. Chueh, J. M. Prausnitz, Chem. Eng. J., 13(1967) 1099-1113
46. J. Valderrama, L. A. Cisternas, M. Vergara, M. A. Bosse, Chem. Eng. Sci., 45(1990) 49-55
47. M. Benedict, G. B. Webb, and L. C. Rubin, J. Chem. Phys., 8 (1940) 334-345
48. K. E. Starling, Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum Systems, Gulf Publishing Co., Houston, 1973
49. K.C. Chao, J.D. Seader, AIChE J., 7 (1961) 598-605
50. Sandler, S. I., Chemical and Engineering Thermodynamics, 3rded., Wiley, New York, 1999
51. M. R Riazi, J. H. Vera, Ind. Eng. Chem. Res, 44 (2005) 186-192
52. American Society for Testing and Materials (ASTM). UOP Laboratory Test Methods; ASTM: West Conshohocken, PA, 1997; UOP 539-97
53. G. Padmavathi, K. K. Chaudhuri, Can. J. Chem. Eng., 75(1997) 930-937

54. R. E. Maples, Petroleum Refinery Process Economics, Pennwell Publishing Co., Tulsa, Oklahoma, 1983
55. J. A. Weiszmann, UOP Platforming, Handbook of Petroleum Refinery Processes, McGraw Hill, New York, 1986
56. B. C. Gates, J. R. Katzer, and G. C. A. Schuit, Chemistry of Catalytic Processes, McGraw-Hill, New York, 1979
57. W. P. Hettinger, C. D. Keith, J. L. Gring, J. W. Teter, Ind. and Eng. Chem., 47(1955) 719-726
58. R. B. Smith, Chem. Eng. Prog. 55(1959) 76 - 80
59. H. G. Krane, A. B. Groh, B. L. Schulman, and J. H. Sinfelt, in Proc. 5th World Pet. Cong., New York, 1959, Sec. III, 39-53
60. J. Henningsen, M. Bundgaard-Nielson, Br. Chem. Eng., 15(1970) 1433-1439
61. J. J. Ancheyta, R. E. Aguilar, Oil Gas J., Jan(1994) 93-95
62. R. E. Aguilar, J. J. Ancheyta, Oil Gas J., July(1994) 80-83
63. J. J. Ancheyta, M. E. Villafuerte, Energy & Fuels 14(2000) 1032-1037
64. J. J. Ancheyta, M. E. Villafuerte, G. L. Diaz, A. E. Gonzalez, Energy & Fuels, 15(2001) 887-893
65. J. H. Jenkins, T. W. Stephens, Hydrocarbon Processing, Nov(1980), 163-167
66. W. S. Kmak, A. N. Stuckey, AIChE National Meeting, New Orleans, 1973, Paper No. 56a
67. K. R. Graziani, M. R. Ramage, Determining the Real-time Activity Parameters of a Pseudo-monomolecular Kinetic Reforming Model, ACS Symposium Series, 65(1978) 282-298
68. P. H. Schipper, K.R. Graziani, B. C. Choi, M.P. Ramage, The extension of Mobil's kinetic reforming model to include catalyst deactivation, Inst. Chem. Eng. Symp Series, 37(1984) 33-39
69. R. P. De Pauw, G. F. Froment, Chem. Eng. Sci., 30(1975) 789-801
70. P. A. van Trimpont, G.B. Marin, G. F. Froment, Ind. Eng. Chem. Fund., 25(1986), 544-553
71. P.A. Van Trimpont, G. B. Marin, G. F. Froment, Ind. Eng. Chem. Res., 27(1988) 51-57
72. P. V. Joshi, M. T. Klein, Rev. Proc. Eng. Chem., 2(1999) 125-132
73. R. Sotelo-Boysa, G. F. Froment, Ind. Eng. Chem. Res., 48(2009) 1107-1119
74. K. Liu, S. C. Fung, T. C. Ho, D. S. Rumschitzki, Journal of Catalysis, 206(2002) 188-201

75. C. T Ako, A. A. Susu, *Chem. Eng. Technol.*, 16(1993) 10-16
76. J. H. Sinfelt, *Adv. Catal.*, 23(1974) 54-58
77. P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8th Ed, W. H. Freeman, New York, 2006
78. M. Z. Stijepovic, A. Vojvodic-Ostojic, I. Milenkovic, P. Linke, *Energy & Fuels*, 23(2009) 979-983
79. G. F Froment, K. B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York, 1990
80. L. E. Turpin, *Hydrocarbon Processing*, June(1992) 81-90
81. American Society for Testing and Materials (ASTM). *Annual Book of ASTM Standards*; ASTM: West Conshohocken, PA, 2008; ASTM D6839- 02
82. Y. Bard, Comparison of Gradient Methods for the Solution of Nonlinear Parameter Estimation Problems, *SIAM J. Numer. Anal.*, 7(1970) 157-186
83. P. Englezos, N. Kalogerakis, *Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers*, Marcel Dekker Inc, New York, 2001
84. K. Levenberg, *Quart. Appl. Math.*, 2(1944) 164-168
85. D. Marquardt, *SIAM J. Appl. Math.*, 11(1963) 431-441
86. P. E. Gill, W. Murray, Algorithms for the solution of the nonlinear least-squares problem, *SIAM J. Numer. Anal.*, 15(1978) 977-992
87. P. K. Doolin, D. J Zalewski, S. Oyekan, *Catalyst Regeneration and Continuous Reforming Issues, Catalytic Naphtha Reforming*, Marcel Dekker, New York, 2004.
88. J. N. Beltramini, T. J. Wessel, R. Datta, *AIChE J.*, 37(1991) 845-854
89. N. S Figoli, J. N Beltramini, E. E. Martenelli, J. M. Parera, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 32(1982) 445-452
90. K. Liu, S. C. Fung, T. C. Ho, D. R. Rumschitzki, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36(1997) 3264-3274
91. K. Liu, S. C. Fung, T. C. Ho, D. R. Rumschitzki, *J. Catal.* 169(1997) 455-468
92. M. Z. Stijepovic, P. Linke, M. Kijevcanin, *Energy & Fuels*, 24(2010) 1908–1916
93. G. Towler, R. K. Sinnott, *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*, Elsevier/Butterworth-Heinemann, Amsterdam, 2008
94. R. Smith, *Chemical Process Design and Integration*, John Wiley & Sons, New York, 2005
95. J. D. Seader, R. J. Henley, *Separation process Principles*, 2nd Ed, John Wiley & Sons, New York, 2006

96. C.H. Twu, J. E. Coon, Simulation Sciences, Inc., <http://www.ips.invensys.com/en/products/ots/Documents/AGeneralizedInteractionMethod.pdf>, (01.05.2010)
97. G. V. Reklaitis, Introduction to Material and Energy Balances, Wiley, New York, 1983
98. S. S. Rao, Engineering Optimization: Theory and Practice, 3rd, John Wiley & Sons, New York, 1996
99. T. Baeck, D. Fogel, Z. Michalewicz, Handbook of Evolutionary Computation, IOP Publishing Ltd & Oxford University Press, New York, 1997
100. P. Venkataraman, Applied Optimization with Matlab Programming, John Wiley & Sons, New York, 2002
101. V. G. Rassadin, O. V. Durov, V. N. Slavin, O. Yu Shlygin, N. V. Gavrilov, G. G. Vasilev, N. M. Likhterova, Chem. Techn. Fuels and Oils, 43(2007) 362-369
102. A. Schuster, S. Karellas, E. Kakas, H. Spliehoff, Appl. Therm. Eng., 29 (2009) 1809-1817
103. H.D. M. Hettiarachchi, M. Golubovic, W. M. Worek, Y. Ikegami, Energy, 32 (2007) 1698–1706
104. B. Saleh, G. Koglbauer, M. Wendland, J. Fischer, Energy 32 (2007) 1210–1221
105. P. J. Mago, L. M. Chamra, K. Srinivasan, C. Somayaji, Appl. Therm. Eng. 28 (2008) 998–1007
106. A. I. Papadopoulos, M. Stijepovic, P. Linke, Appl. Therm. Eng. 30(2010) 760-769

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

MODELOVANJE I ENERGETSKA OPTIMIZACIJA PROCESA KATALITIČKOG REFORMINGA BENZINA

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

у Београду, 21.3.2019.

Синђелић Мило

Прилог 2.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

MODELOVANJE I ENERGETSKA OPTIMIZACIJA PROCESA KATALITIČKOG REFORMINGA BENZINA

која је моје ауторско дело.

Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци дат је на следећој страници.)

Потпис

Андреј Мрко

У Београду, 21. 3. 2014.