

ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Назарова Галина Юрьевна

к.т.н., доцент ОХИ

silko@tpu.ru

2024

ПЛАН

- Назначение процесса каталитического крекинга
- Направления развития процесса каталитического крекинга
- Сырье процесса каталитического крекинга сегодня
- Современные катализаторы крекинга
- Физико-химические основы процесса каталитического крекинга
- Взаимосвязи параметров технологического режима реактора и регенератора
- Современные технологии каталитического крекинга. Российская и зарубежная практика
- Проблемы и задачи
- Способы повышения эффективности процесса

Введение

рациональное природопользование и энергетическая эффективность

Одна из проблем нефтяной отрасли:

- *ухудшение физико-химических характеристик добываемой нефти, включая повышение плотности и содержания серы, что требует внедрения новых технологических решений и инвестиций;*

Ключевые меры:

- завершение **программы модернизации** нефтеперерабатывающих заводов, предусматривающей ввод более 50 установок вторичной переработки нефти (с 2011 г)
- **разработка и совершенствование отечественных технологий глубокой переработки "тяжелой" нефти**, стимулирование увеличения числа процессов глубокой переработки нефтяных остатков на отечественных НПЗ;
- повышение эффективности переработки высокосернистой и сверхвязкой нефти.
- **повышение операционной эффективности**, в том числе посредством автоматизации, применения современных цифровых технологий и роста энергоэффективности.

ВВЕДЕНИЕ

Технология каталитического крекинга (КК):

- Основной процесс глубокой переработки нефтяного сырья (фр.350–570+°С)
- обеспечивает производство около четверти от бензинового фонда
- олефинсодержащий газ (С3-С4 до 35,8 и до 38,0 %мас.) - сырье нефтехимии (ежегодное увеличение спроса на пропилен в РФ ок.5–6 %)
- производит компонент дизельного топлива

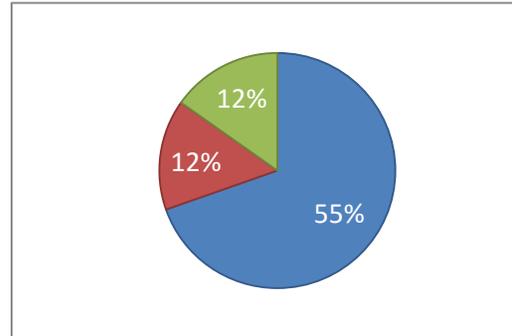
Доля каталитического крекинга от объема первичной переработки нефти:

- 30-33 % - США
- 14-18 % Европейские страны
- 8-9 % Россия

**В мире: 450 шт
В России: 23 шт**

*Общий объем перерабатываемого сырья на установках КК 800 млн.т. год

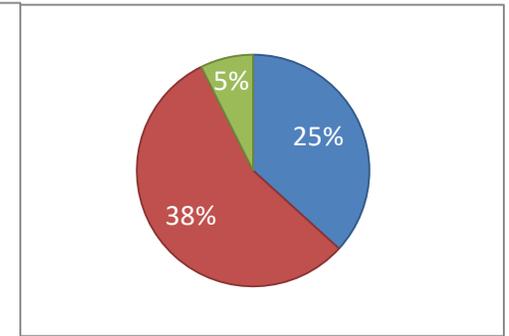
Варианты процесса каталитического крекинга



Топливный вариант



Дизельный вариант



Нефтехимический вариант

Каталитический крекинг:
термокаталитическая переработка нефтяных фракций с целью производства

- **высокооктанового компонента бензина**
- **непредельных жирных газов**
- **легкого газойля**

Показатели реализации Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года

Показатель	Значения показателя		
	2018 год (базовый уровень)	2024 год	2035 год
III. Нефтегазохимия			
Доля импорта в общем объеме потребления крупнотоннажных полимеров на внутреннем рынке, процентов	23	20	15
Доля сырья (сжиженные углеводородные газы, этан, нефтя), направляемого на нефтегазохимию, процентов	23,1	30	35

ВВЕДЕНИЕ

РАЗРАБОТКА, ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ НА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОМ И ЛАБОРАТОРНОМ УРОВНЯХ

ОАО «ВНИПИНефть» (Капустин В.М., Забелинская Е.Н.), ПАО «СвНИИНП» (Крюков О.В.), ОАО «ВНИИ НП» (Хавкин В.А., Емельянов В.Е.), УГНТУ (Ахметов С.А., Галимов Ж.Ф., Газизов М.Х., Газизов Х.В.), Knaus F., Pazos Costa A., Sukumar M.б Y.S. Zhang, X. Lu и др.

- Разработка технологий
- Расширение сырьевой базы
- Оптимизация типа сырья
- Оптимизация режимов
- Разработка катализаторов

*2021 году введен в эксплуатацию комплекса производства катализаторов («Газпромнефть — Каталитические системы», г.Омск). 15 тыс т/г –катализаторы крекинга

*2016 году введена в эксплуатацию пилотная установка каталитического крекинга для тестирования катализаторов, выбора наиболее эффективных катализаторов, оптимизации технологических условий процесса («Газпромнефть-ОНПЗ»).

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ:

ИК СО РАН, АО «Газпромнефть-ОНПЗ» (Доронин В.П., Липин П.В., Горденко В.И Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Плеханов М.А.), ИНХС РАН (Третьяков В.Ф., Герзелиев И.М., Дементьев К.И., Кадиев Х.М., Пахманова О.А.), ИК СО РАН (Пармон В.Н., Носков А.С.), ООО «ИСХЗК» (Карпов Н.С, Киреев Р.С.), МГУ им. М.В. Ломоносова (Лысенко С.В.), А.А. Lappas, A. Talebian-Kiakalaieh б Y. Jiao, и др.

МОДЕЛИРОВАНИЕ:

РГУ им. Губкина (Колесников И.М., Мельников В.Б.), ИХН СО РАН (Мурзагалеев Т.М., Восмериков А.В.), ОмГУ им. Ф.М. Достоевского (Островский Н.М., Ровенская С.А.), ПНИПУ (Рябов, Шумихин А.Г.), ИК СО РАН (Загоруйко А.Н., Носков А.С., Белый А.С), Froment G., Hussain A.I., Ancheyta J., Moustafa T. M., Mujtabal. M., Gilbert W, Oliveira N.M.C., Fernandes L.u др.

СЫРЬЕ

- Вакуумные и атмосферные газойли;
- Кубовый остаток с установок гидрокрекинга;
- Деасфальтизированные нефтяные остатки
- Фильтраты и экстракты с установок производства масел;
- Гачи дистиллятные, гачи остаточные
- Газойли установки замедленного коксования, висбрекинга и др. ;
- Масла пиролиза шин
- Мазуты с установок АВТ в смесях с вакуумным газойлем (установки RCC, R2R);
- Смеси растительного и нефтяного сырья (пальмовое, рапсовое, горчичное, подсолнечное)*
- Вовлечение полимерных отходов, легких олефинов, нафты (содержание олефинов более 20 %)



*стимулирование
увеличения числа
процессов глубокой
переработки
нефтяных остатков
на отечественных
НПЗ

*и их смеси

СЫРЬЕ

Доронин В.П., Потапенко О.В., Липин П.В., Сорокина Т.П. ПРЕВРАЩЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА. Катализ в промышленности. 2013;(6):61-67.

- для максимальных выходов олефинов C₂–C₄ и бензина необходимо использовать масла с повышенным содержанием насыщенных жирных кислот.
- При совместном крекинге подсолнечного масла и вакуумного газойля увеличиваются общая конверсия смесового сырья и выход бензиновой фракции;
- максимальный эффект: при добавлении 3–10 мас.% растительного масла.

Ibarra, Á., Palos R., Arandes J.M., Olazar M, Bilbao J., De Lasa H./ Synergy in the Cocracking under FCC Conditions of a Phenolic Compound in the Bio-oil and a Model Compound for Vacuum Gasoil / Industrial and Engineering Chemistry Research - 2020. - Vol. 59. - P. 8145-8154

СЫРЬЕ

Вовлечение средних дистиллятов

Zhanquan Zhang, Wei Zhang, Yalin Zhang, Dewei Ji, Haiyan Jin, Gang Wang, Zhihua Zhang, *Technical review on flexible processing middle distillate for achieving maximum profit in China, Applied petrochemical research. 7 (2017) 67-77. <https://doi.org/10.1007/s13203-017-0187-0>.*

Вовлечение тяжелой нефти коксования (выход легких олефинов и бензина до 90%)

R. Palos, A. Gutierrez, M. L. Fernandez, D. Trueba, *Upgrading of heavy coker naphtha by means of catalytic cracking in refinery FCC unit, Fuel Processing Technology, 205 (7) (2020) <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106454>.*

Вовлечение парафинов, полученных синтезом Фишера-Тропша

Wei Zhao, Jingjing Wang, Kunpeng Song, Zhi Xu, Liping Zhou, Hongwei Xiang, Xu Hao, Yong Yang, Yongwang Li, *Eight-lumped kinetic model for Fischer-Tropsch wax catalytic cracking and riser reactor simulation, Fuel. 308 (2022) 122028. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122028>.*

Вовлечение синтетической нефти, полученной путем пиролиза бытовых пластиковых отходов (до 20 %)

Knaus F., Pazos Costa A., Büchele M., Lutz H., Reichhold A., Tesch W. (2021) Plastic to Petrochemicals – Recycling of Pyrolyzed Municipal Plastic Waste by FCC Co-Processing, *Chemical Recycling – Beyond Thermal Use of Plastic and other Waste*

СЫРЬЕ

Сочетание процессов гидрокрекинга и гидрирования с кат. крекингом легкого газойля

Peipei Miao, Xiaolin Zhu, Yangling Guo, Jie Miao, Mengyun Yu, Chunyi Li, Combined mild hydrocracking and fluid catalytic cracking process for efficient conversion of light cycle oil into high-quality gasoline, Fuel. 292 (2021) 120364. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120364>.

Вовлечение тяжелых нефтяных остатков

Склонность сырья к коксообразованию

D. Stratiev; I. Shishkova; M. Ivanov; R. Dinkov; B. Georgiev; V. Atanassova; P. Vassilev; K. Atanassov; D. Yordanov; A. Popov; A. Padovani; U. Hartmann; S. Nenov, Catalytic cracking of diverse vacuum residue hydrocracking gas oils, Chem. Eng. Technol. 5 (2021) 997-1008. <https://doi.org/10.1002/ceat.202000577>.

Peng Lu, Qunxing Huang, Yong Chi, Fei Wang, Jianhua Yan, Catalytic cracking of tar derived from the pyrolysis of municipal solid waste fractions over biochar, 37 (2019) 2673-2680. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.051>.

Yuanjun Che, Meng Yuan, Yingyun Qiao, Qin Liub, Jinhong Zhang, Yuanyu Tian, Fundamental study of hierarchical millisecond gas-phase catalytic cracking process for enhancing the production of light olefins from vacuum residue, Fuel. 237 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.088>.

- Увеличение легких алкенов из гудрона был предложен новый иерархический миллисекундный процесс газофазного каталитического крекинга (НМ-GCC)
- Объединение пиролиза вакуумного остатка и каталитического крекинга пиролизного масла в газовой фазе.

АКТУАЛЬНОСТЬ

Расширение сырьевой базы процесса каталитического крекинга:

- 1. Углубление переработки нефти (утилизация низкомаржинальных потоков на НПЗ)**
- 2. Интенсификация процесса для увеличения выхода целевых продуктов (высокооктановый бензин, легкие олефины, легкий газойль)**
- 3. Оценку влияния типа сырья на свойства катализаторов**
- 4. Оценку целесообразности вовлечения данного потока на действующие установки, оптимизация режимов**

Сырье –каталитическая система ---конструкционные особенности аппарата

Катализаторы

Модификация катализаторов различными добавками при оптимизации его состава с учетом специфики перерабатываемого сырья позволяет гибко реагировать на потребности рынка.

- Применение катализаторов NEKTOR™ FCC Catalyst, [REpLaCeR™ FCC Catalyst](#), GENESIS® FCC Catalyst, [ACHIEVE® FCC Catalyst](#), Borotec™, BoroCat™, Defender™, Fortress™ NXT, Flex-Tec®, Endurance, AMBER™, GRANITE™, Upgrader™ обеспечивает увеличение селективности и поддержание активности в течение длительного периода эксплуатации, в том числе устойчивых к металлам.
- Для максимизации выхода и октанового числа бензина: ALCYON® FCC Catalyst, AURORA® FCC Catalyst, IMPACT® FCC Catalyst, NADIUS™ FCC Catalyst, Aegis™, NaphthaMax, Авангард (АО «Газпромнефть-ОНПЗ»), Октифайн (ООО «КНТ групп») и др., адаптированных к составу перерабатываемого сырья.
- Для обеспечения высокого выхода легких алкенов и ужесточении экологических требований к моторному топливу: (PMC™ FCC Catalyst, ProtAgon™ FCC Catalyst, Maximum Propylene Solution (MPS), AFX™, бутилена ([Fourte™](#), Action®) и снижения содержания серы в продуктах (SuRCA® FCC Catalyst).

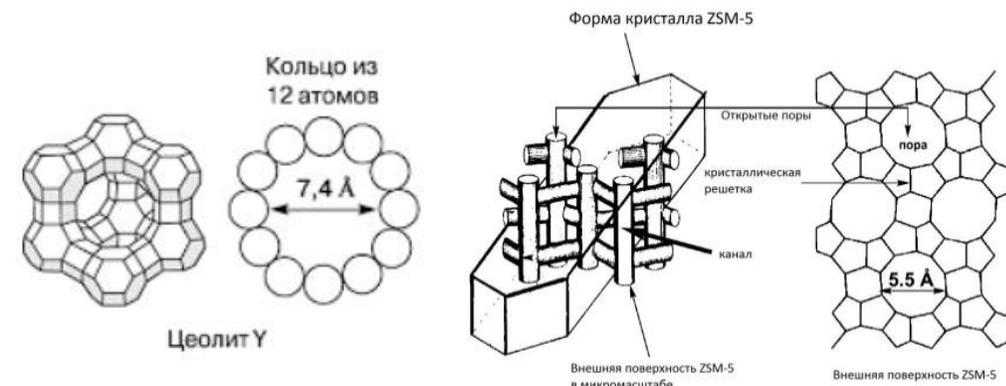
Производители катализаторов:

BASF Catalysts, Grace Davison и Albemarle, ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», ООО «Стерлитамакский завод катализаторов», относящиеся к ООО «КНТ групп» (г. Ишимбай и г. Стерлитамак, республика Башкортостан) и АО «Газпромнефть-КС» (г. Омск).

Катализаторы

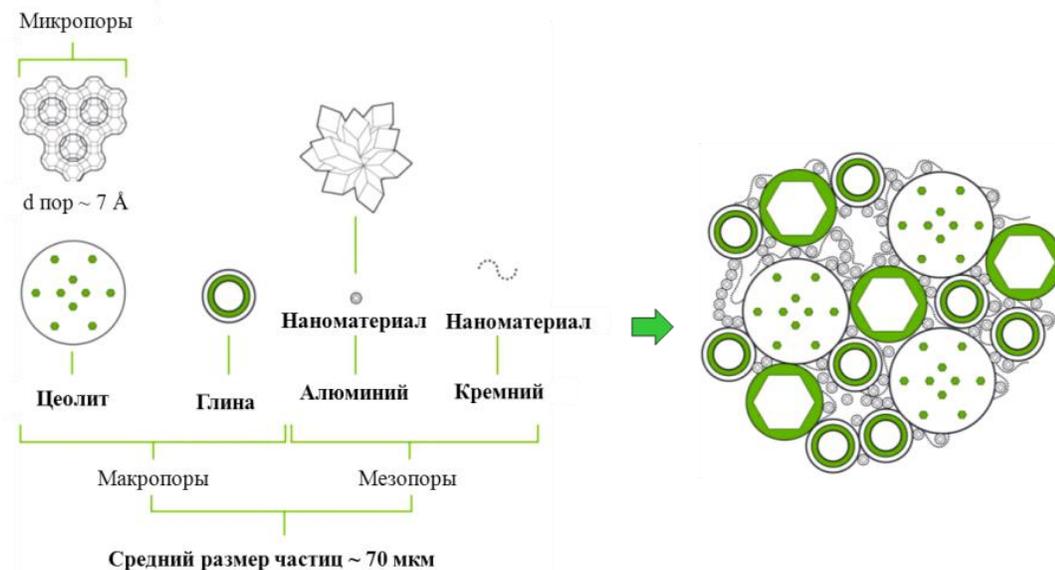
Микросферический цеолитсодержащие катализаторы (содержание Al_2O_3 составляет 40–45 %)

- широкопористая алюмосиликатная матрица, состоит из связующее (алюмосиликаты, оксиды алюминия, кремния) и наполнителя (природные глины — каолин, бетонитовая глина в т.ч. монтмориллонит)
- активный компонент — цеолит в редкоземельной или декатионированной форме (FAU (X, Y), BEA (BETA), MFI (ZSM-5), FER (Ferrierite), MOR (Mordenite), MWW (MCM-22)).



Кубические ячейки

0,53–0,56 нм
Ромбические ячейки



Катализаторы

Неактивная матрица: функция подвода молекул сырья к цеолитам и отвода от него продуктов крекинга, высокая термopаровая стабильность, механическую прочность, защитат катализатора от влияния каталитических ядов

Активная матрица: +крекирование крупных молекул сырья. Достигается включением в ее состав оксида алюминия и аморфного алюмосиликата, в которых имеются поверхностные атомы алюминия с неполной координацией по кислороду для формирования сильных льюисовских центров

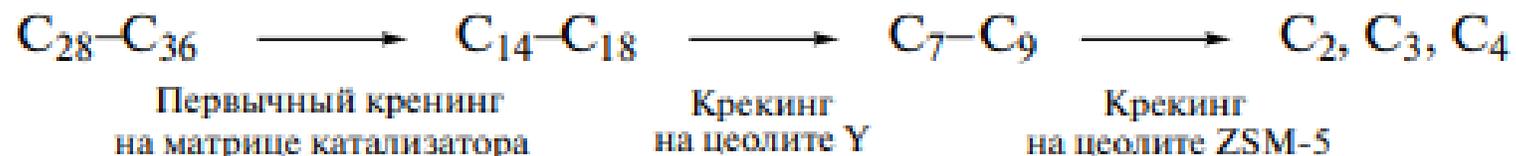


Схема 1. Схема процесса глубокого каталитического крекинга.

При определенных составах катализатора можно получить распределение требуемых продуктов, например, с преобладанием этилена или пропилена или бензина

Химизм процесса

Цеолиты типа НУРЗЭ: обладают высокой каталитической активностью в реакциях переноса водорода, причем с увеличением содержания РЗЭ их термическая и каталитическая стабильность возрастает, увеличивает селективность по бензину (высокая концентрация изоалканов)*

ZSM-5: способствует увеличению выхода легких алкенов за счет снижения скорости переноса водорода (минимизируется насыщение олефинов и усиливается крекинг алкенов в газы)

Щелочные, щелочно-земельные металлы: снижают кислотность и активность катализатора, подавляет реакцию переноса водорода и стимулирует дегидрогенизационный крекинг и улучшение выхода легких алкенов

Переходные металлы: изменяют отношение льюисовских и брэнстедовских кислотных центров, регулируют концентрацию и изменяют прочность кислотных центров Брэнстеда

Фосфор: препятствует структурным изменениям, снижает деалюминирование и способствует улучшению гидротермической стабильности, при некотором снижении кислотности Брэнстеда, присутствие фосфора в составе цеолита увеличивает селективность к образованию легких алкенов.

Катализаторы

Катализаторы, приготовленные на основе узкопористых цеолитов, обладают низкой активностью в реакциях переноса водорода и позволяют получать C2–C4-олефины с высокой селективностью.

- увеличение содержания оксидов PЗЭ в катализаторе приводит к снижению выхода олефинов,
- увеличение отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ увеличивает выход олефинов C2-C4 при крекинге гидроочищенного вакуумного газойля за счет меньшего вклада реакций переноса водорода

$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$:

- в алюмосиликатах изменяется кислотность и по Бренстеду, и по Льюису.
- Кислотность по Льюису максимальна для чистой окиси алюминия и с увеличением содержания SiO_2 уменьшается, для чистой двуокиси кремния они приблизительно ноль.
- Кислотность по Бренстеду в расчете на единицу поверхности алюмосиликата максимальна при содержании 30—40% Al_2O_3 и 70—60% SiO_2 (максимальная активность).
- При нагревании алюмосиликатов с 180 до 750 °C протонная кислотность уменьшается с 0,95 до 0,2, а апротонная кислотность возрастает с 0,1 до 1.

* при увеличении соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с 30 по 280 в цеолите HZSM-5 возрастает выход легких алкенов с 18,1 до 27,4 % мас. При модификации HZSM-5 добавкой Mn до 2,0 % мас. в щелочной среде, выход легких алкенов увеличен до 29,2 % мас. при соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ в цеолите.

A.S. Yurtaeva, T.P. Sorokina,
K.S. Plekhova, O.V.
Potapenko, T.I. Gulyaeva, V.P.
Talsi, V.P. Doronin. Effect of
Modification Conditions on
the Physicochemical
Characteristics of Y Zeolite as
a Component of a
Petrochemical Cracking
Catalyst, Petroleum
Chemistry. 61 (2021) 325-
331.
<https://doi.org/10.1134/S0965544121030038>.

Awayssa, O. Modified HZSM-5
as FCC additive for enhancing
light olefins yield from
catalytic cracking of VGO / O.
Awayssa, N. Al-Yassir, A.
Aitani, S. Al-Khattaf // Applied
Catalysis A: General. – 2014. –
Vol. 477. – P. 172–183.

1. Каталитические свойства
2. Удельная поверхность
3. Кажущаяся, истинная и насыпная плотность
4. Пористость частицы
5. Гранулометрический состав
6. Диаметр пор
7. Состав катализатора (оксид алюминия, натрий, редкоземельные элементы)
8. Примеси (никель, железо, ванадий, медь)
9. Содержание кокса

Гранулометрический состав катализатора

$F_r-2 \times 10^{-5}$ м, мас. %	0.06–0.07
$F_r-4 \times 10^{-5}$ м, мас. %	7.29–7.42
$F_r-8 \times 10^{-5}$ м, мас. %	48.40–52.70
$F_r-1 \times 10^{-4}$ м, мас. %	79.10–80.00
$F_r-1.6 \times 10^{-4}$ м, мас. %	98.20–98.30

Показатель	После регенерации		До регенерации	
	КК-1	КК-2	КК-1	КК-2
Удельная поверхность БЭТ, м ² /г	129,3–140,9	133,2–141,1	127,3–129,7	122,6–133,3
Общий объем пор, см ³ /г	0,33–0,35	0,16–0,18	0,33	0,15–0,17
Площадь поверхности пор, м ² /г	92,4–100,1	31,4–38,4	95,1–96,4	27,3–33,5
Объем пор, см ³ /г	0,32–0,35	0,11–0,14	0,32–0,33	0,108–0,13
Средний размер пор, нм	12,6–14,4	11,8–17,8	13,7–13,8	13,8–14,4
Площадь поверхности микропор, м ² /г	60,3–70,3	110,9–115,7	58,9–61,1	104,2–111,5
Объем микропор, см ³ /г	0,030–0,035	0,056–0,061	0,029–0,031	0,054–0,056
Средний размер микропоры, нм	0,73–0.74	0,7–0,72	0.73	0.7–0.71



Каталитические свойства Микроактивность – относительное каталитическое поведение равновесного катализатора

Условия теста на микроактивность равновесного катализатора

Тестовый метод (США)	Температура, °F/°C	Массовое соотношение катализатор:сырье	WHSV, ч ⁻¹	Время контакта катализатора	Источник сырья	Тип реактора
Albemarle ¹	998/537	3,0	NA	1	Вакуумный газойль (Кувейт)	Изотермический
Grace	980/527	4,0	30	30	Импортный высокосернистый тяжелый газ	Изотермический
Davison					Нефть	
BASF	910/488	5,0	15	48	Среднеконтинентальная	Изотермический
Свойства газойля (тест MAT)						
Свойства	Albemarle ¹	Davison ¹	BASF ¹			
Плотность при 60 °F (15,5 °C)	20,4	22,5	28,6			
D1160:						
нк по ИТК, °F (°C)	674	423	373			
50%, °F (°C)	883	755	732			
90%, °F (°C)	934	932	899			
Коксуемость по Конрадсону, %масс.	0,17	0,25	0,22			
Сера, %масс.	3,18	2,59	0,52			
Общий азот, ppm	1,009	860	675			
Анализ API 2В4.1: содержание углеводородов, %об.						
ароматические	21,9	21,7	30			
нафтены (%об.)	25,4	19,6	28			
парафины (%об.)	52,6	58,7	42			

1. Выжиг углерода с поверхности
2. Определение микроактивности катализатора в реакторе со стационарным слоем катализатора. Активность выражается как степень конверсии при постоянной температуре и качестве сырья

Факторы в промышленных условиях:

- Режимы
- Качество сырья
- Характеристики катализатора
- Догрузка катализатора
- Режимы регенерации

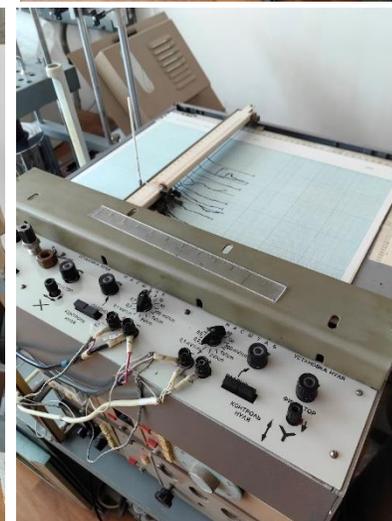
КИСЛОТНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА

1. Проведение работ по подготовке катализатора к анализу
2. Подготовка стеклянной тары;
3. Отбор навески 1 гр;
4. Прессовка катализатора;
5. Просеивание и отбор целевой фракции в количестве 0,5 г;
6. Тренировка катализатора (600 °С)
7. Адсорбция аммиака (при 100 °С, 40 мин)
8. Десорбция аммиака (до 637 °С)

Метод термoprogramмируемой десорбции аммиака для определения общего числа кислотных центров на катализаторах крекинга

Катализатор	Условия термопаровой стабилизации, °С	T _{макс.} , оС	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г
КК-1 (Свежий)		170	320,9
КК-1 (подготовленный)	760	155	191,63
	788	145	193,20
КК-1Регенерированный (промышленные условия)		150	218,6
КК-2 (Свежий)		291	368,8
КК-2 (подготовленный)	760	160	200,86
	788	155	197,80
КК-2-Регенерированный (промышленные условия)		122	157,2

Примечание. T_п – температура максимума пика; CS – концентрации кислотных центров



1. Внешний массоперенос из объемной газовой фазы к внешней поверхности гранулы катализатора;
2. Внутренняя диффузия реагентов через поры катализатора;
3. Хемосорбция реакционных молекул на поверхность катализатора;
4. Поверхностная реакция адсорбированных частиц;
5. Десорбция молекул продукта;
6. Внутренняя диффузия молекул продукта к поверхности катализатора;
7. Внешний массоперенос молекул продукта с поверхности катализатора в объемную газовую фазу.

Адсорбция:

- Физическая
- Хемосорбция

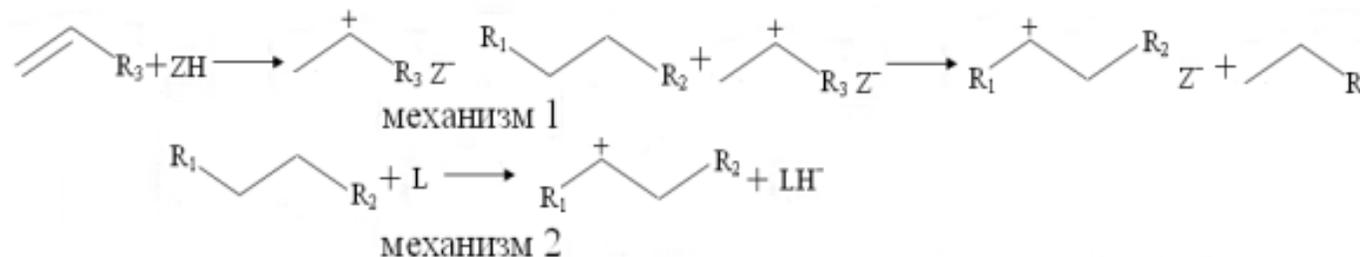
Хемосорбция подобна химической реакции: она сопровождается образованием химических связей путем переноса электронов между адсорбентом и адсорбатом.

Химизм процесса

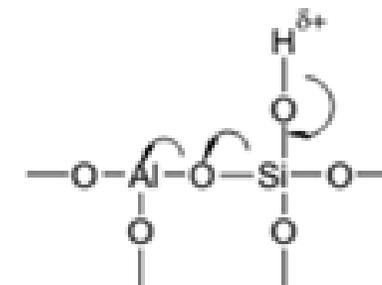
Образование карбкатиона

Органические ионы с положительным зарядом, локализованным на атоме углерода с четным числом электронов

- Бимолекулярный механизм:**

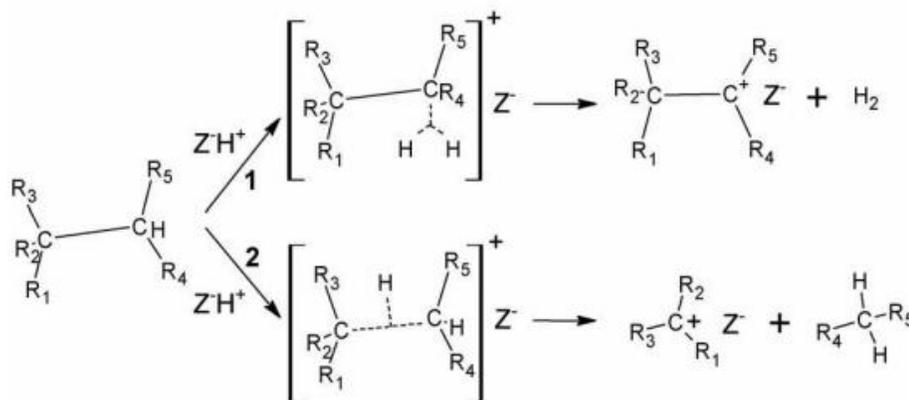


Классические карбониевые ионы (производные метильного карбкатиона)

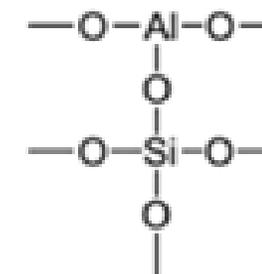


Кислотный центр Бренстеда

- Мономолекулярный механизм:**

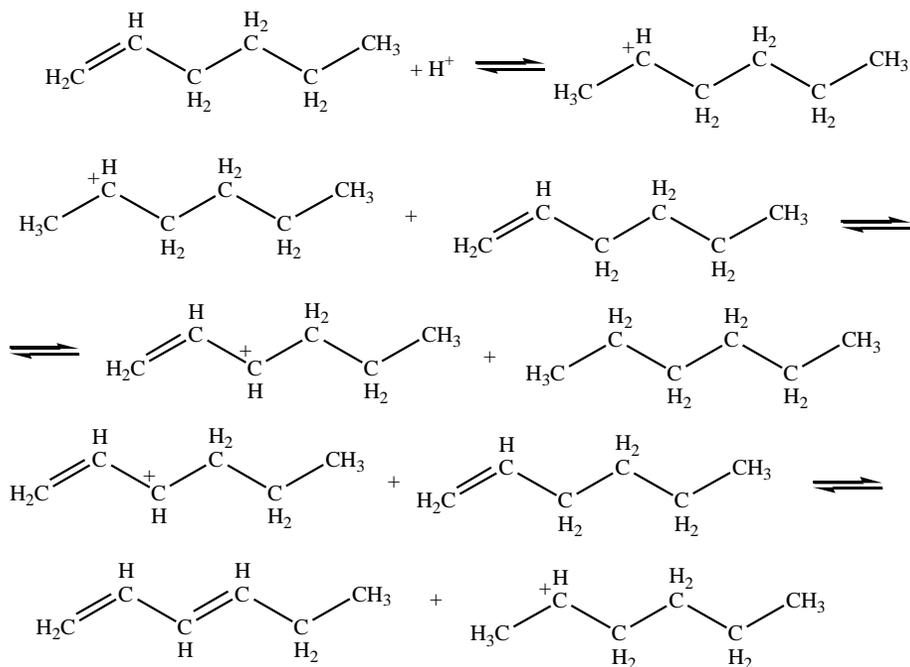


Неклассические карбониевые ионы (производные пентакоординированного катиона CH₅⁺)

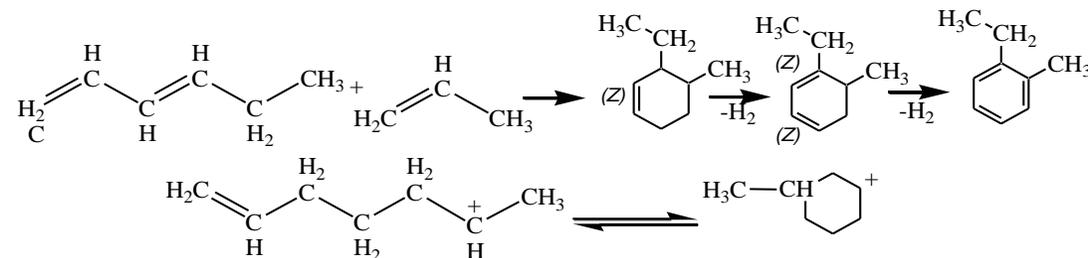


Кислотный центр Льюиса

Перенос водорода



Циклизация



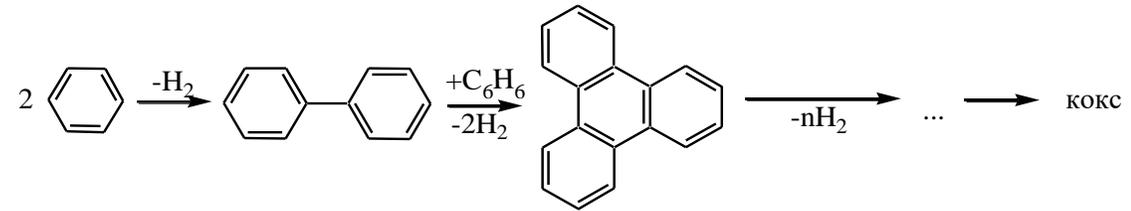
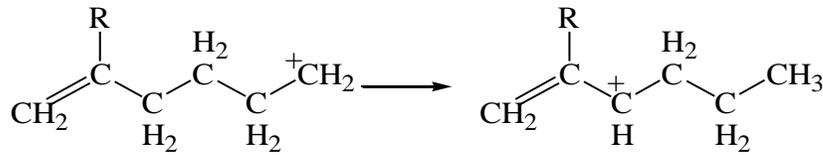
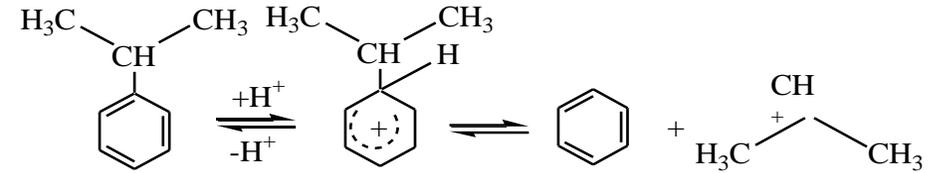
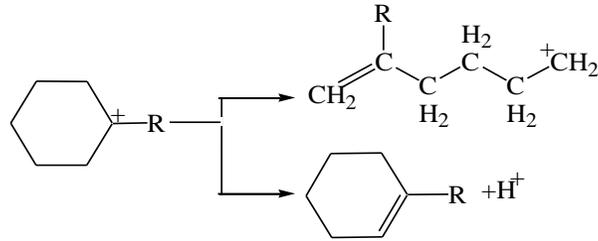
Реакции олефинов

- перенос водорода,
- крекинг,
- Циклизация и диеновый синтез

3 олефин + нафтен = 3 изоалкан + ароматический углеводород



Рис. 16. Ароматизация алканов и высвобождение водорода⁵



Реакции циклоалканов:

- деалкилирование,
- крекинг с образованием алкенов и диенов
- дегидрирование
- изомеризация циклов
- Перенос водорода

Реакции ароматических углеводородов:

- Деалкилирование

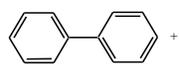
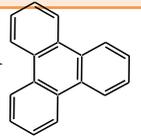
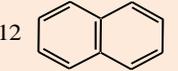
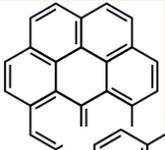
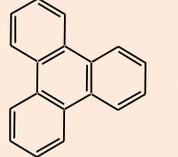
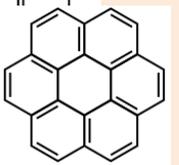
Реакции	$\Delta_r H^\circ_{810-848}$, кДж/моль	$\Delta_r G^\circ_{810-848}$, кДж/моль
Первичные реакции процесса каталитического крекинга		
Крекинг алканов $C_{13}-C_{40}$: $C_{20}H_{42} \rightarrow C_{10}H_{22} + 2-C_{10}H_{20}$	64,7–64,2*	–(70,3–76,6)*
Крекинг алканов $C_{13}-C_{40} \rightarrow$ изоалканы C_5-C_{12} : $C_{20}H_{42} \rightarrow i-C_9H_{17} + 2-C_{10}H_{20}$	65,3–64,8*	–(64,5–70,6)*
Деалкилирование циклоалканов ВМ: – моно- $C_{17}H_{35}-C_6H_{11} \rightarrow C_6H_{12} + 2-C_{10}H_{20} + 2-C_7H_{14}$ – би- $C_{17}H_{35}-C_{10}H_{17} \rightarrow C_{10}H_{18} + 2-C_{10}H_{20} + 2-C_7H_{14}$	129,7–128,8* 100,8–99,7*	–(177,9–192,3)* –(191,5–204,6)*
Деалкилирование АУ ВМ: – моно- $C_{13}H_{27}-C_6H_5 \rightarrow C_6H_6 + 2-C_7H_{14} + 2-C_6H_{12}$ – би- $C_{13}H_{27}-C_{10}H_7 \rightarrow C_{10}H_8 + 2-C_7H_{14} + 2-C_6H_{12}$	134,3–133,5* 134,0–133,1	–(143,7–155,7)* –(143,0–156,1)*
Крекинг циклоалканов ВМ: $C_{17}H_{35}-C_{10}H_{17} \rightarrow C_{18}H_{37}-C_6H_5 + C_3H_6 + 2 \cdot H_2$ $(C_2H_5)_2-C_{10}H_{16} \rightarrow (C_4H_9)_2-C_6H_4 + 2 \cdot H_2$	267,4–266,9* 188,4–188,7	–(138,5–156,9)* –(77,0–89,5)*
Вторичные реакции процесса каталитического крекинга		
Крекинг н-алканов C_5-C_{12} : $n-C_7H_{16} \rightarrow C_3H_6 + C_4H_{10}$	77,5–77,1	–(36,6–41,9)
Крекинг изоалканов C_5-C_{12} : $i-C_7H_{16} \rightarrow i-C_4H_8 + C_3H_8$	70,2–69,8	–(40,2–45,4)
Крекинг НУ C_5-C_{12} : $C_7H_{14} \rightarrow C_2H_4 + C_5H_{10}$	88,2–78,3	–(22,3–37,1)
Крекинг НУ $C_5-C_{12} \rightarrow$ ББФ: $C_8H_{16} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_8$	78,1–77,7	–(35,3–40,6)
Крекинг НУ $C_5-C_{12} \rightarrow$ ППФ: $1-C_6H_{12} \rightarrow C_3H_6 + C_3H_6$	77,8–77,3	–(36,1–41,4)
Деалкилирование АУ C_6-C_{12} : $C_6H_5-C_5H_{11} \rightarrow C_6H_6 + 2-C_5H_{10}$	80,0–79,6	–(17,3–21,9)
Циклизация НУ C_5-C_{12} : $C_7H_{14} \leftrightarrow \text{ц-}C_7H_{14}$	–(92,2–91,6)	–(25,1–22,0)

*квантово-химические расчеты методами DFT (B3-LYP, 3-21-G) и PM3

ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Тепловой эффект реакции крекинга ок.:
31- 65 ккал/кг

АУ- арены;
ВМ-высокомолекулярные углеводороды сырья;
ППФ-пропан-пропиленовая фр.;
ББФ- бутан-бутиленовая фр.
НУ – алкены и алкадиены

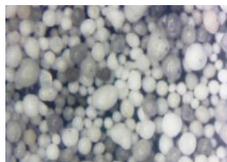
Реакции	$\Delta_r H^\circ_{810-848}$ кДж/моль	$\Delta_r G^\circ_{810-848}$ кДж/моль
Реакции, приводящие к образованию предшественников кокса и кокса		
13. Диеновый синтез: $1,3-C_5H_8 + C_3H_6 \rightarrow$  $+ 2 \cdot H_2$	- (71,2–70,9)	- (106,9–108,6)
14. Перенос водорода: $C_6H_{10} + C_6H_{12} \rightleftharpoons$  $+ i-C_6H_{14}$ Стадия №1:	- (85,2–85,3)*	- (40,1–38,1)*
15. Перенос водорода:  $+ C_6H_{12} \rightarrow$  $+ i-C_6H_{14}$ Стадия №2:	- (169,3–169,6)*	- (162,1–161,9)*
Конденсация АУ C_6-C_{12} с НУ C_5-C_{12} : $C_2H_3-C_6H_5 + 2-C_8H_{16} \rightarrow 3,4-C_3H_7-C_{10}H_6 + 2 \cdot H_2$	- (9,6–9,0)*	- (47,2–42,1)*
Конденсация АУ ВМ:  $+ $  \rightarrow  $+ 2H_2$	52,2–48,4*	- (32,0–36,5)*
Коксообразование:  \rightarrow  $+ 18H_2$  $+ $  \rightarrow  $+ 3H_2$	-26,4–113,5* 4,5–0,4*	- (378,5–669,0)* - (129,3–137,1)*

**Температура теплового
равновесия сырья и катализатора
(температура начала реакции)**

$$G_{кат} c_{кат} (T_{кат} - (T_p + 1)) = G_c c_c (T_p + T_c)$$

T_p – температура теплового равновесия сырья и катализатора, °С; $G_{кат}$ – расход катализатора, кг/ч; $c_{кат}$ – теплоемкость катализатора, кДж/кг·°С; $T_{кат}$ – температура катализатора, °С; G_c – расход сырья, кг/ч; c_c – теплоемкость сырья, кДж/кг·°С; T_c – температура сырья, °С.

Регенерация катализатора



после регенерации

до регенерации

Содержание кокса: 0,05 – 0,1 % мас.

0,4-1,0 % мас.

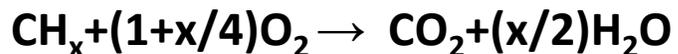
Удельная поверхность: 138-150 м²/г

105-130 м²/г

Концентрация

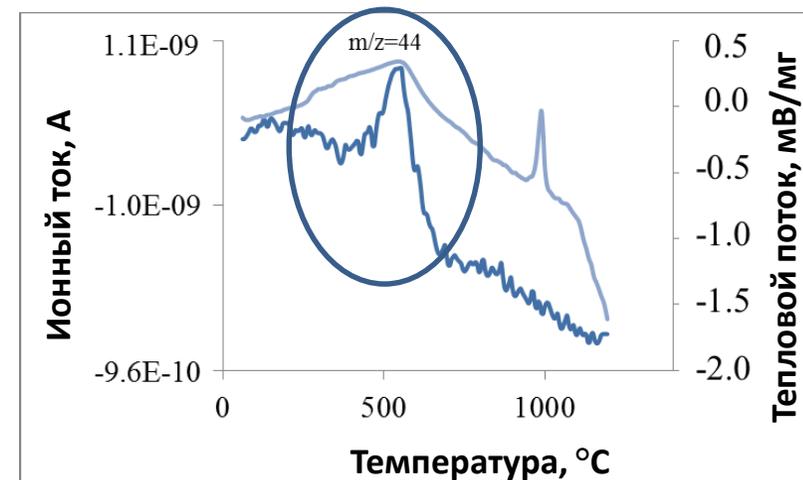
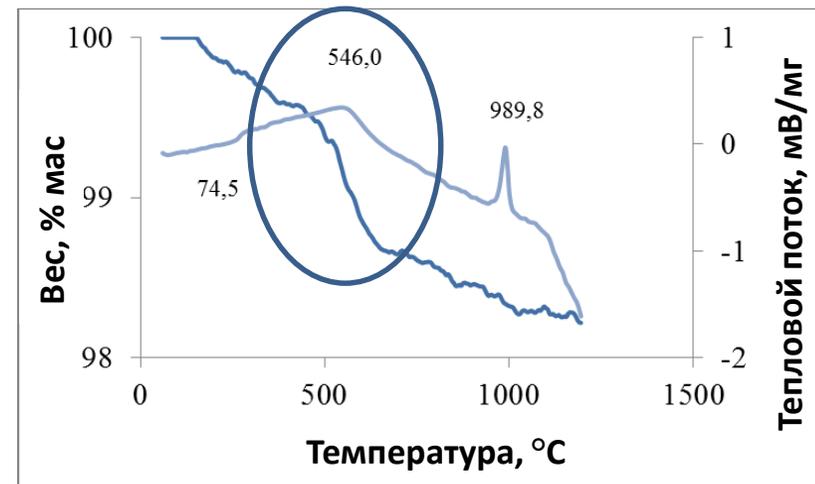
кислотных центров: 216-232 мкмоль/г

156-212 мкмоль/г



Результаты по определению количества окисленного кокса и его соотношение Н/С

Параметр	Значение
Расход воздуха, нм ³ /ч	83066,3-92987,1
СО, % об.	0-0,62
СО ₂ , % об.	12,17-14,9
О ₂ , % об.	2,6-6,6
Масса окисленного кокса, кг	11640,1-12288,9
С/Н	0,31-1,6



Результаты термогравиметрического анализа с зарядно-массовым распределением закоксованного катализатора

Регенерация катализатора

Высокая энергоемкость

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Тепловой эффект при выжиге кокса: 7300- 9360 ккал/кг;

Т, К	dH, кДж/моль	dS, кДж/(моль·К)	dG, кДж/моль
$2C_{\text{КОКС}} + O_2 = 2CO$			
808÷1003	-(226,35÷229,10)	0,169÷0,166	-(362,97÷395,19)
$2CO + O_2 = 2CO_2$			
808÷1003	-(562,76÷561,20)	-(0,167÷0,165)	-(427,60÷395,36)
$C_{\text{КОКС}} + O_2 = CO_2$			
808÷1003	-(394,56÷395,15)	0,001÷0,000	-(395,28÷395,27)
$C_{\text{КОКС}} + H_2O_{\text{пар}} = CO + H_2$			
808÷1003	127,81÷125,71	0,127÷0,124	25,00÷0,90
$C_{\text{КОКС}} + CO_2 = 2CO$			
808÷1003	168,20÷166,05	0,168÷0,165	32,31÷0,09

Становление процесса

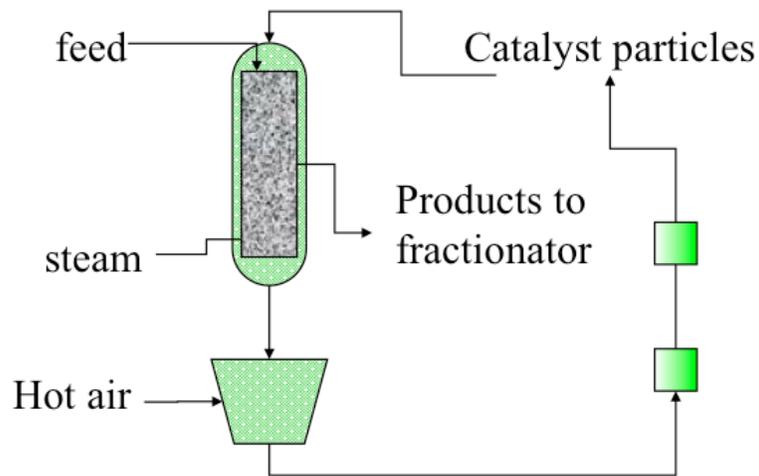
год	Устройство	Катализатор	Примечания
1920 (СССР)	Опытно-промышленная установка	Хлорид алюминия	Коррозия, сложность разделения фаз, потери хлорида алюминия с образующимися смолистыми остатками
1936 (США)	Стационарный слой катализатора с периодической регенерацией	Природные глины (бетонитовая глина активированная серной кислотой)	30 мин, сложное устройство (равномерное распределение, продуктов и выжига кокса), отвод, быстрая дезактивция
1940 (США)		Синтетический алюмосиликатный катализатор	Каталитическая активность, продукты лучшего качества, однородность свойств
1942 (США)	Thermafor (ТСС). Движущийся слой гранулированного катализатора между реактором и регенератором	Синтетический алюмосиликатный катализатор	Высокое время контакта (20 мин) ухудшение селективности крекинга из-за интенсивного протекания побочных реакций.
1946-1950 (СССР)	Установки 43-1, 43-102. ГРОЗНИИ и ВНИИ НП. Движущийся слой катализатора с соосным расположением реактора и регенератора с пневматическим транспортом	Синтетический алюмосиликатный шариковый катализатор	при прямотоке завершающие стадии катализа протекают на поверхности закоксованного катализатора, катализ проводится на поверхности крупнозернистого катализатора. Потери тепла

Природные глины это смеси различных алюмосиликатов, а также содержат песок, известняк, оксиды железа, слюду, полевые шпаты и другие примеси

Становление процесса

Интеграция термохимии

Установки каталитического крекинга первого поколения (термофор) типа 43-102 (с циркуляцией шарикового алюмосиликатного катализатора), построенные в 1950-1964 гг.;



Thermafor catalytic cracking (TCC)

Сегодня:

- цеолитсодержащий шариковый катализатор
- крекинга Термофор (ООО «Салаватский катализаторный завод»)
- до 2025 г. вывод из эксплуатации

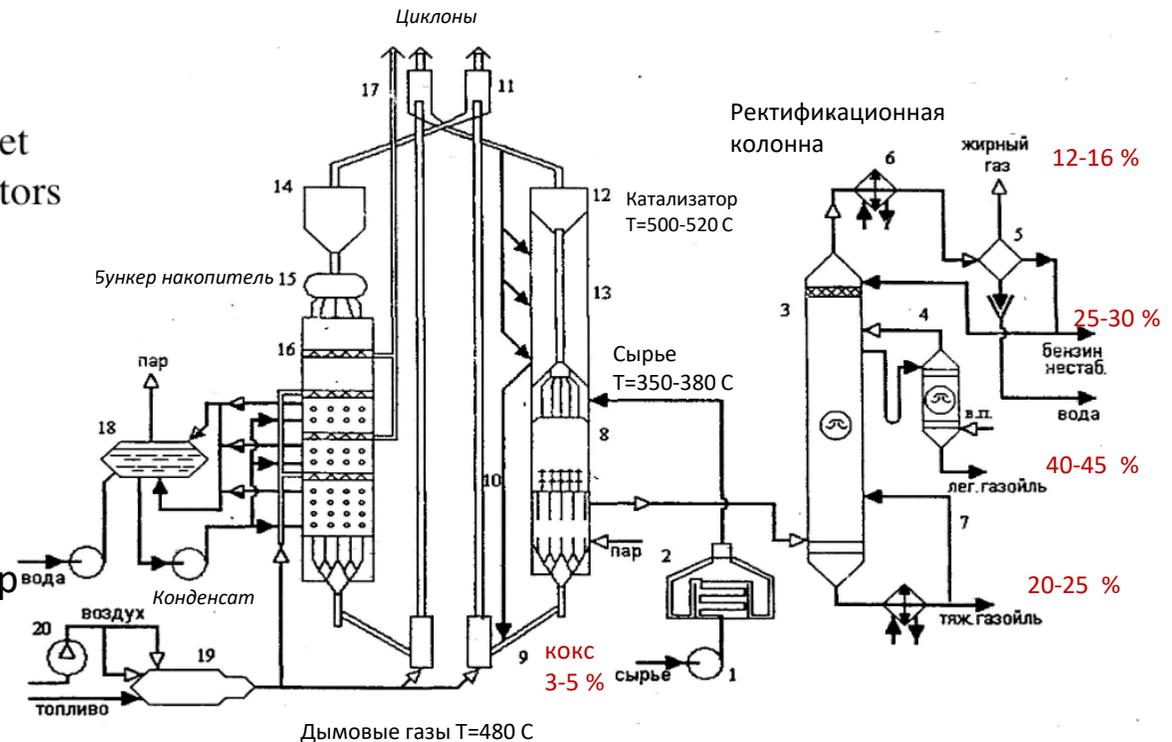
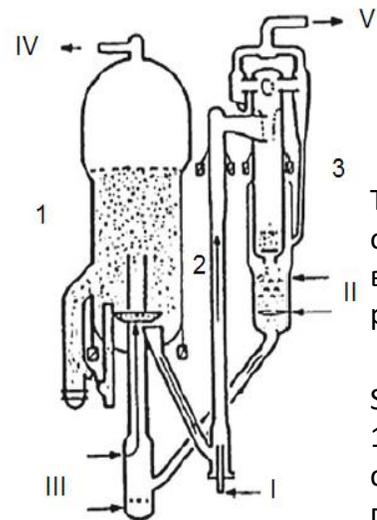
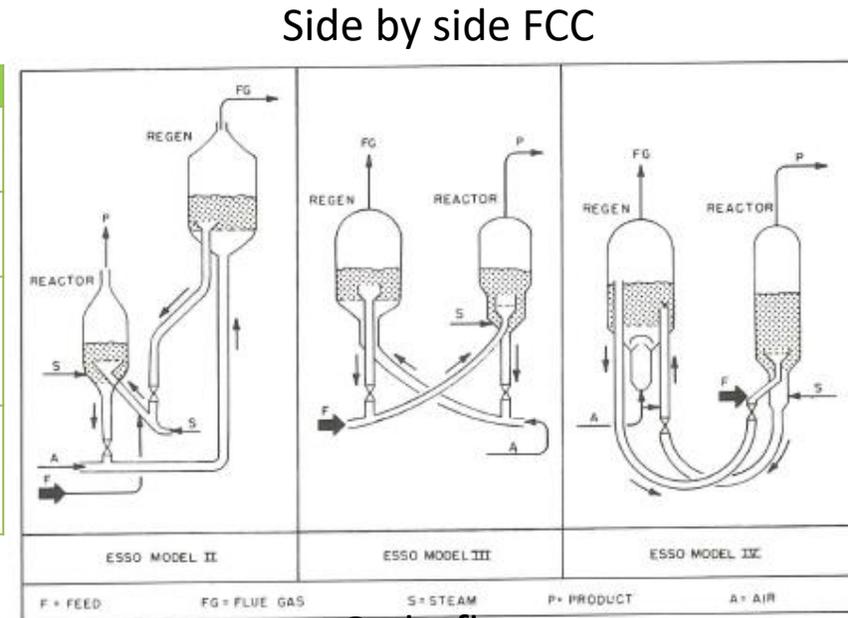


Схема реакторного блока установки 43-102

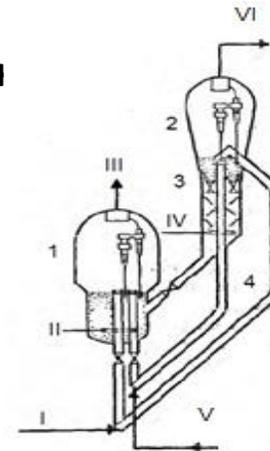
Становление процесса

год	Устройство	Катализатор	Целевой продукт
1947 (UOP)	Кипящий слой Model II side by side	Синтетический алюмосиликатный катализатор	Бензин
1951 (Kellog orthoflow A)	Кипящий слой	Синтетический алюмосиликатный катализатор	Бензин
1952 (ExxonMobil Research и Engineering company)	Кипящий слой Exxon model IV (аналог 43-103)	Синтетический алюмосиликатный катализатор	Низкий абразивный износ катализатора
1955 (Shell)	Первый вертикальный лифт-реактор Shell two-stage reactor	Синтетический алюмосиликатный катализатор	
1967 (Texaco Development)	2 лифт-реактора с рециркулирующим сырьем. Близка к 1A/1M	Синтетический алюмосиликатный катализатор	

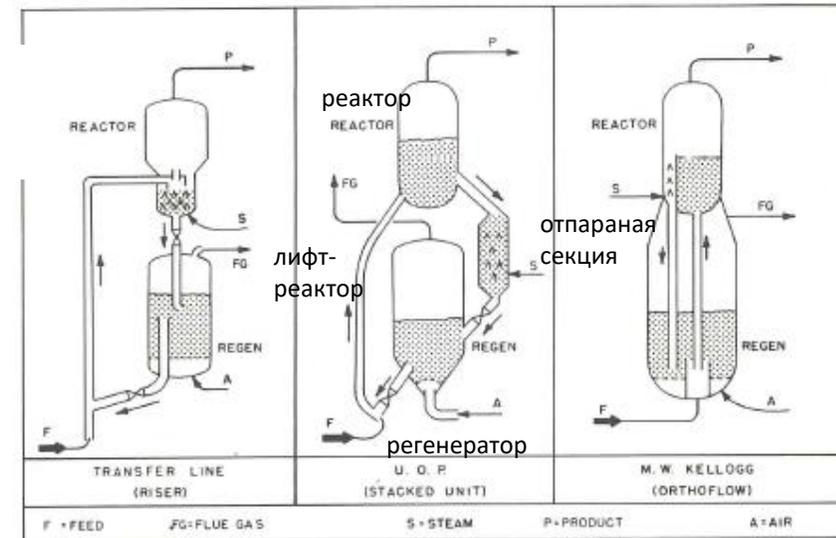


1958 - 60 г. Разработка и промышленное производство цеолитов (ГрозНИИ)

Texaco Development. 1 – регенератор; 2 – реактор; 3 – отпарная зона; 4 – ректификационная колонна; I – сырье; II – воздух; III – дымовые газы; IV – водяной пар; V – рециркулирующий газойль; VI – продукты на ректификацию

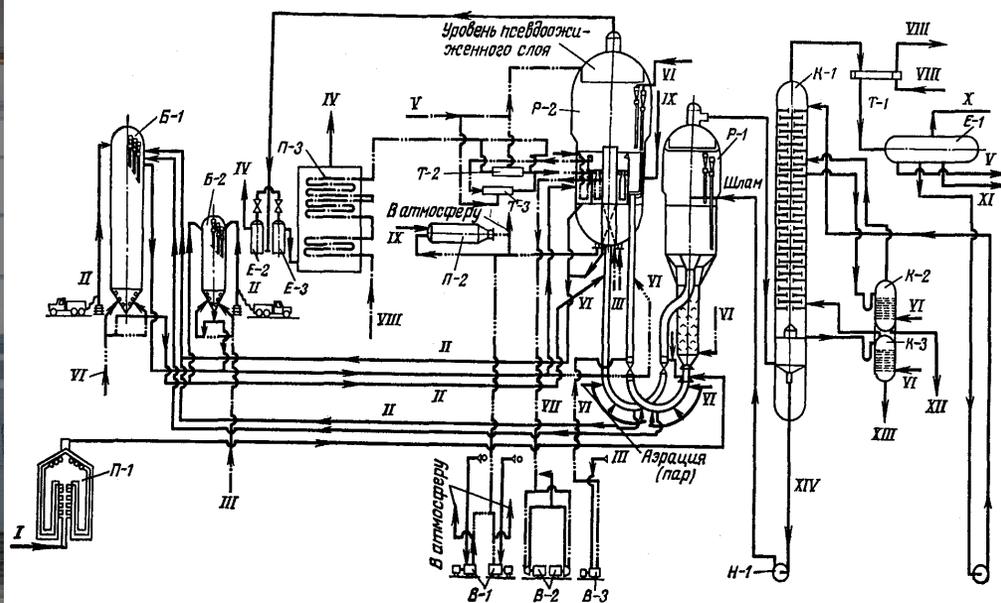


Shell
1 – регенератор; 2 – лифт-реактор; 3 – отпарная колонна; I – сырье; II – водяной пар; III – воздух; IV – дымовые газы; V – продукты крекинга на ректификацию



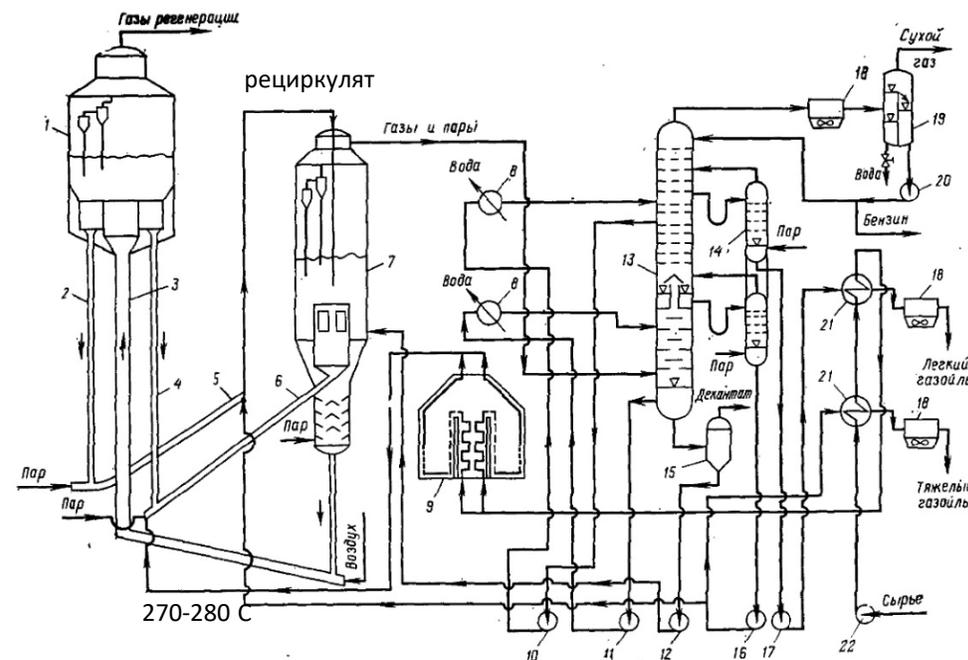
Становление процесса

Установки каталитического крекинга второго поколения (с кипящим слоем микросферического цеолитсодержащего катализатора) типа 1А/1М, ГК-3, 43-103 (1963-1969 гг.)



П-1 – печь; Р-1 – реактор; Р-2 – регенератор; К-1 – ректификационная колонна; К-2 – отпарная секция легкого газойля; К-3 – отпарная секция тяжелого газойля; Е-1 – газоводоотделитель; П-2 – топка под давлением; П-3 – котел-утилизатор; Б-1, Б-2 – катализаторные емкости; Е-2, Е-3 – гидравлические затворы, направляющие дымовые газы в атмосферу или в котел-утилизатор; Т-1 – холодильник-конденсатор; Т-2 – увлажнитель пара; Г-3 – камера охлаждения пара; Н-1 – шламовый насос; В-1, В-2, В-3 – воздухоподувки;

I – сырье (вакуумный газойль); II – катализатор; III – воздух; IV – дымовые газы; V – конденсат; VI – перегретый пар; VII – пар высокого давления; VIII – вода; IX – топливо; X – жирный газ; XI – нестабильный бензин; XII – легкий газойль; XIII – тяжелый газойль; XIV – катализаторный шлак



Технологическая схема установки каталитического крекинга 1-А/1-М:

- 1 — регенератор; 2, 4 — линии транспорта регенерированного катализатора (стояки)
- 3 — линия транспорта закоксованного катализатора; 5, 6 — лифт-реакторы;
- 7 — реактор-сепаратор; 8, 21 — теплообменники; 9 — трубчатая печь;
- 10—12, 16, 17, 20, 22 — насосы; 13 — ректификационная колонна;
- 14 — отпарная колонна; 15 — шламоотделитель;
- 18 — аппараты воздушного охлаждения; 19 — газоводоотделитель.

Преимущества и недостатки реакторов с кипящим слоем

Высокая удельная производительность
Легкость транспорта катализатора и регулирования режима
Область близка к кинетической

Недостатки:

Неравномерность времени пребывания в зоне реакции (легкий и чрезмерный крекинг)
Высокое время контакта, недостаточно мало, чтобы обеспечить селективность процесса по бензину (3-15 мин)

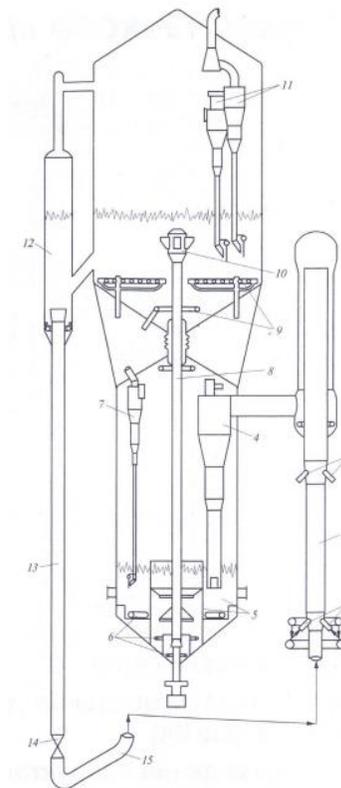


Схема реакторного блока установки ГК-3 с прямоточным реактором:

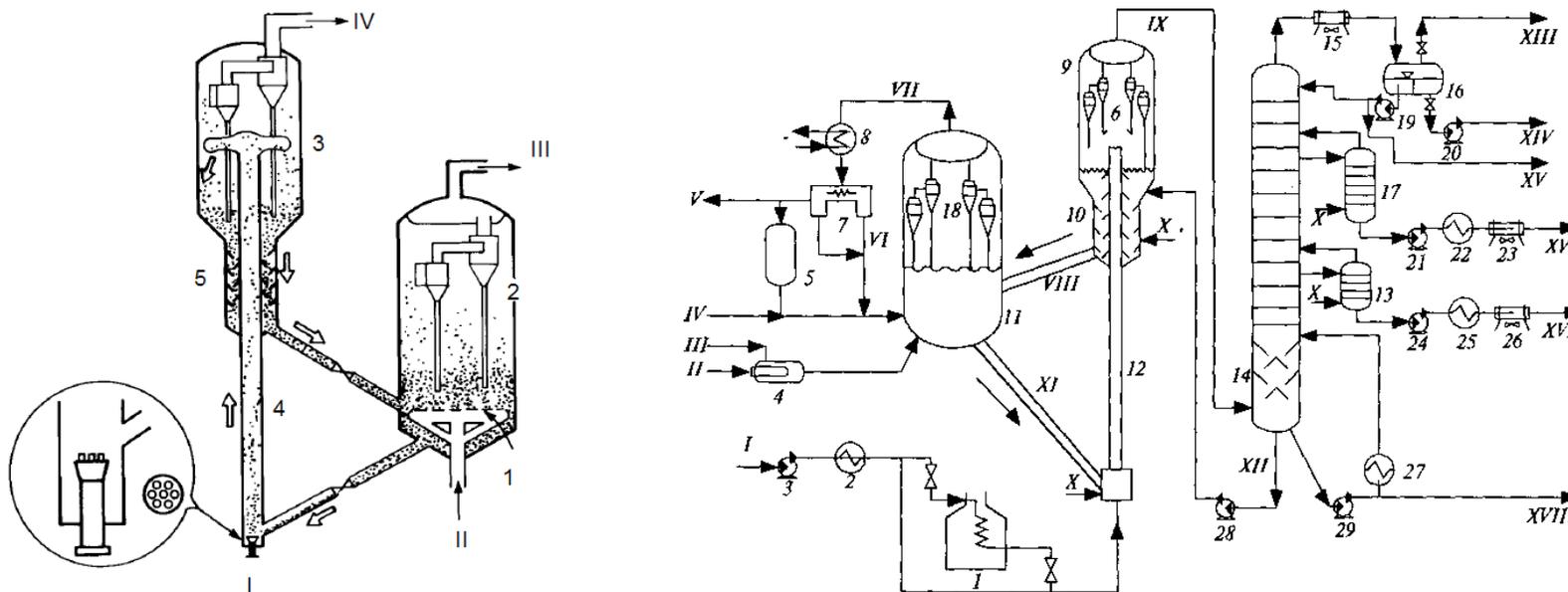
1 — прямоточный реактор; 2 — сырьевые форсунки; 3 — шламовые форсунки;
4 — циклон грубой очистки; 5 — секция двухстадийной отпарки;
6 — парораспределительные устройства; 7 — одноступенчатый циклон;
8 — транспортная линия; 9 — воздухораспределительное устройство;
10 — узел распределения отработанного катализатора;
11 — двухступенчатые циклоны; 12 — напорная камера; 13 — напорный стояк;
14 — шибберная задвижка; 15 — J-образный переток.

1960 г ГрозНИИ,
АО «АНХК»

Становление процесса

Установки каталитического крекинга третьего поколения типа Г-43-107, КТ-1/1 (с лифт-реактором).

год	Сырье	Устройство	Катализатор
1971	Gulf FCC process (аналог Г-43-107 и КТ1/1)	Лифт-реактор	Микросферический цеолитсодержащий катализатор
70-88	Г-43-107М	Гипрогроз нефть, Лифт-реактор. Проектирование и внедрение	



Установки каталитического крекинга

НПЗ	Установка	Год (реконструкции) внедрения	Производительность, тыс. т/год
«Башнефть-УНПЗ» (г. Уфа)	Г-43-107М/1 С-200	1955	2200
«Башнефть- Уфанефтехим» (г. Уфа)	1А/1М	1963 (2002)	1800
АО «Куйбышевский НПЗ» (г. Самара)	43-102 (вывод)	1952	892
	FCC UOP	2016	1150
АО «Новокуйбышевский НПЗ» (г. Новокуйбышевск)	43-102	1955	710
	43-102	1955	710
АО «РНПК» (г. Рязань)	1А/1М	1966 (2001)	2500
АО «Сызранский НПЗ» (г. Сызрань)	43-102	1960,1963	644
	строительство	2017-2023	1150
АО «АНХК» (г. Ангарск)	ГК-3	1969 (2003-2005)	1200
ООО «ЛУКОЙЛ- Нижегороднефтеоргсинтез» (г. Кстово)	УКК-1	2010	2000
	УКК-2	2015	2000
ООО «ЛУКОЙЛ- Пермьнефтеоргсинтез» (г. Пермь)	строительство	2026	1800
	43-102	1959(1998)	500
АО «Газпромнефть-ОНПЗ» (г. Омск)	КТ-1/1, С-200	1994 (2012 г)	2400
	43-103	1972 ()	1550
АО «Газпромнефть-МНПЗ» (г. Москва)	Г-43-107М/1	1983 (2017)	2400
ОАО «Славнефть-ЯНОС» (г. Ярославль)	1А/1М	1967	1500
ПАО «Газпром нефтехим Салават» (г. Салават)	FCC	2021	1000
	43-102 (вывод)	1955	640
	43-102 (вывод)	1955	640
ПАО «ТАИФ-НК» (г. Нижнекамск)	Технология ИНХС РАН	/ 2006	930
	ВНИИНП/ ВНИПИНефть		
ТАНЕКО	Axens	2021	1000

ДИЗЕЛЬНЫЙ ВАРИАНТ

**ДИЗЕЛЬНАЯ ФРАКЦИЯ
(ОК. 25-30 %)**

ТОВАРИТЕЛЬНЫЙ ВАРИАНТ

БЕНЗИН (45-55%)
(FCC, MSCC, RCC, R2R, HOC,
КТ-1/1 С-200, Г-43-107 и др.)

НЕФТЕХИМИЧЕСКИЙ ВАРИАНТ

**ЛЕГКИЕ ОЛЕФИНЫ (ОК.
30-38 %)**
(DCC, CPP, PetroFCC, SRFCC,
HS-FCC, MAXOFIN, SRFCC,
FDFCC, SCC, Ind Max)

ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА (15 НПЗ РФ)

- 7 установок типа 43-102 (500–892 тыс. т/год), ряд из которых выводится из эксплуатации (АО «Куйбышевский НПЗ», ПАО «Газпром нефтехим Салават»;
- 5 установок второго поколения типа 1А/1М, ГК-3, 43-103 (1200–2500 тыс. т/год), модернизированные в 2001–2005 г.,
- 3 установки третьего поколения типа Г-43-107М/1, КТ-1/1 С-200 (2200–2400 тыс. т/год), модернизированные в 2012–2017 г.,
- 2 установки типа FCC UOP (1000–1150 тыс т/год), внедренные в 2016 и 2021 г. на АО «Куйбышевский НПЗ» и ООО «Газпром нефтехим Салават»;
- 2 установки УКК-1 и УКК-2 внедренные в 2010–2015 гг (ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»;
- В 2006 г. внедрена отечественная технология каталитического крекинга в ПАО «ТАИФ-НК» в г. Нижнекамск (1 млн т/год (лицензиар – ОАО «ВНИПИНЕФТЬ»));
- В 2021 г. на АО «ТАНЕКО» установка каталитического крекинга тяжелого нефтяного сырья (1,02 млн тонн в год);
- С 2017 до 2023 г. на АО «Сызранский НПЗ» проводится строительство комплекса каталитического крекинга (1150 тыс. т/год.)
- До 2026 г. ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» строительство комплекса, включая каталитический крекинг с регулируемым выходом пропилена.

Модернизация

до 2026 г. ООО «ЛУКОЙЛ- Пермьнефтеоргсинтез» строительство комплекса (каталитический крекинг, установку производства высокооктановых компонентов бензина, а также объекты общезаводского хозяйства). Позволит увеличить производство высокооктановых автомобильных бензинов, а также начать выпуск пропилена полимеризационной чистоты для использования в качестве сырья на нефтехимических производствах. Отличительная особенность – высокий регулируемый выход пропилена.

до 2024 г Нефтяная индустрия Сербии. Модернизация установки каталитического крекинга на НПЗ в Панчево.

до 2023 г. Сызранский НПЗ. строительство комплекса каталитического крекинга на 1,15 млн тонн, позволит поднять глубину переработки нефти до 85 %.

до 2023 г. Яйский НПЗ:

планируется строительство комплекса установок каталитического крекинга мазута.

В декабре 2021 г. на ООО «Газпром нефтехим Салават» введен эксплуатацию комплекс каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля компании Shell, мощностью по вакуумному газойлю 1,095 млн т/год. (ОЧ после – 93-93,5 п., до не более 86 п), увеличение глубины переработки на НПЗ до 94-95 %

Модернизация

2021 г. ТАНЕКО, запуск установки каталитического крекинга тяжелого нефтяного сырья (в данном случае - тяжелый газойль коксования и остаток гидрокрекинга) мощностью 1,02 млн тонн в год. (увеличение годового производства бензинов на 545 тыс. тонн – до 1,6 млн тонн; а дизельного топлива - на 200 тыс. тонн или до 5.8 млн т. Выход светлых нефтепродуктов увеличится с 80% до 85%. ППФ (128,4 тысяч тонн в год) и ББФ (157 тыс. т).

2020 г. – МНПЗ реконструкция комплекса Г-43-107 с целью увеличения мощности по вакуумному газойлю на 20 % (до 2,4 млн т по сырью), увеличение отбора бензиновых фракций более чем на 250 тыс т/год с увеличением ОЧ на 0,8 пункта, уменьшится содержание серы в бензине и гидроочищенном вакуумном газойле

2018 г. - Шымкентский НПЗ (Республика Казахстан) в 2018 году осуществлен прием сырья на новую установку каталитического крекинга RFCC мощностью 2 млн т/год (UOP).

2016 г. АО «Куйбышевский НПЗ» введен комплекс каталитического крекинга мощностью — 1,15 млн т/год по сырью (увеличение выхода светлых нефтепродуктов на 2,5 %, ОЧ – 92-93 п.)

2016 г. Уфимский НПЗ. позволила увеличить среднесуточную производительность установки на 4,7 % по объему переработки вакуумного газойля и на 11,8 % — по выпуску стабильного бензина.

Модернизация

2006 г. Отечественная технология каталитического крекинга (ПАО «ТАИФ-НК» (г. Нижнекамск. Производительность по сырью 880 тыс.т./год

ОАО «ВНИИ НП» и ОАО «ВНИПИНефть»

Разработана и предложена оригинальная технология каталитического крекинга, позволяющая перерабатывать непосредственно сернистые вакуумные дистилляты (содержание серы 2,2–2,5%, пределы выкипания 320–550°C) – без их гидроочистки, с высокими выходами бензинового дистиллята (ОЧИМ 90 п) 48,5-49,0 % мас.

Зарубежная практика: переработка остаточного нефтяного сырья с целью получения максимального выхода газообразных УВ (этилен, пропилен и др.) или высокооктанового компонента бензина:

- установки с ультракоротким временем контакта – процесс MSCC;
- установки с максимальным выходом олефинов (процессы DCC, PetroFCC и др.);
- установки остаточного нефтяного сырья типа R2R и процесс RCC.

Год	Конфигурация	Год	Конфигурация	Год	Конфигурация
1942	Model I upflow	1961	HOC cracker (Phillips)	1985	IFP R2R
1943	Model II downflow	1962	Kellogg orthoflow C	1990	Kellogg/Mobil HOC
1945	Sinclair design	1967	Texaco design	1991	DCC (RIPP and Stone & Webster)
1947	Model II side by side	1971	Gulf FCC process	1993	Exxon flexicracker III
1951	Kellogg orthoflow A	1972	Exxon flexicracker	1995	MSCC UOP/Coastal
1952	Exxon model IV	1972	Amoco ultracracking	2005	Superflex Kellogg
1953	Kellogg orthoflow B	1973	UOP high-efficiency design	2007	PetroFCC UOP
1955	Shell two-stage reactor	1973	Kellogg orthoflow F	2010	Catalytic pyrolysis process (Sinopec)
1956	UOP straight riser (SBS)	1981	Total petroleum resid cracker	2011	ACO Advanced catalytic olefins (SK Korea)
1958	Exxon riser cracker	1982	Ashland/UOP RCC unit	2011	HS-FCC Nippon/Aramco

УВЕЛИЧЕНИЕ ВЫХОДА ЦЕЛЕВОГО ПРОДУКТА

- Производство бензина (FCC, MSCC, RCC, R2R, НОС и др.) *ОЧИМ 91-95, п.*
- Производство легких олефинов (DCC, CPP, PetroFCC,SRFCC, HS-FCC,МАХОFIN)
- Производство дизельной фракции

Материальный баланс процесса

Продукты	FCC Установка Западно-сибирского региона	FCC (газы)	НОС	R2R
Жирный газ	16–24	29,7–40,0	12,4	0
Бензиновая фракция	49,5–59	40,6–46,9	53,7	63,0
Легкий газойль	10,7–16,5	9,3–12,8	14,6	18,1
Тяжелый газойль	8,0–10,0	2,7–6,8	8,8	4,8
Кокс	3,9–5,0	5,0–6,3	10,6	14,1

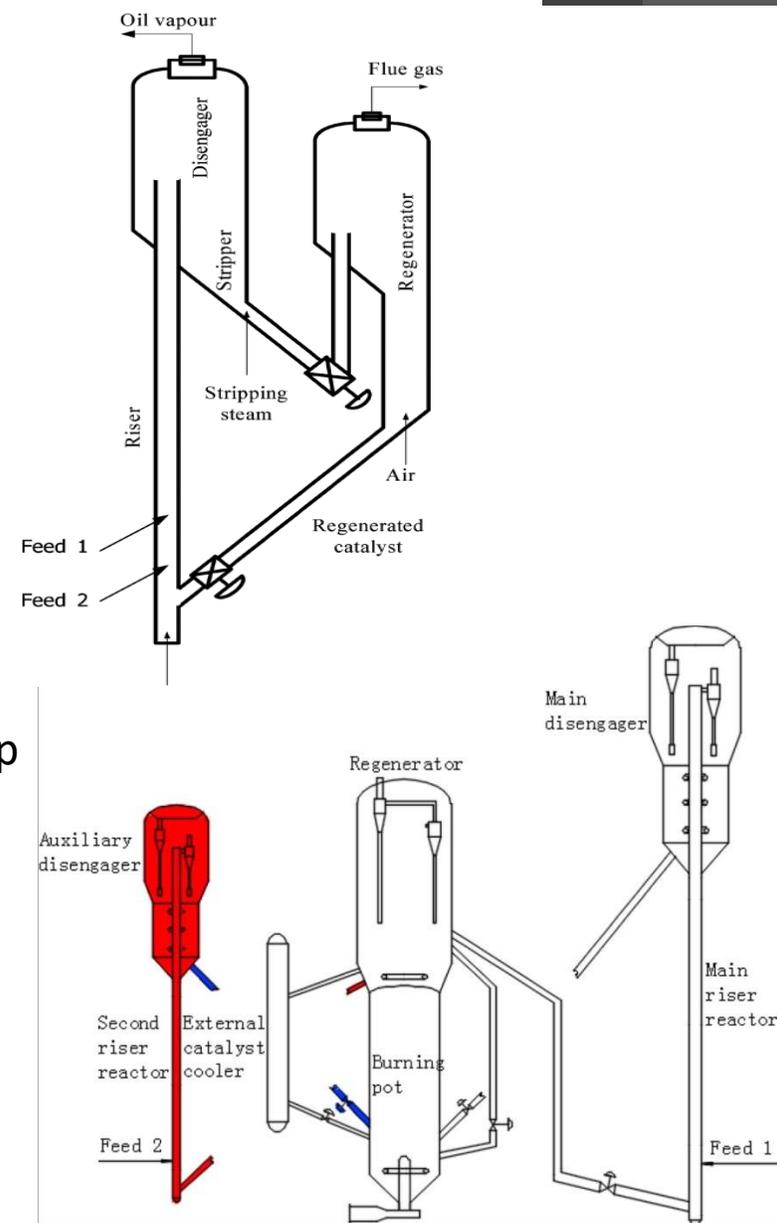
Технологии производства легких олефинов

Обозначение	Выход пропилена, % мас.
DCC - глубокий каталитический крекинг	14–23
CPP - каталитический процесс пиролиза	18–24
<u>PetroFCC</u>	20–25
HS-FCC - каталитический крекинг высокой жесткости	17–25
МАХОFIN	15–25
SCC - селективный крекинг компонентов	24
<u>Ind Max</u>	17–25

Производство легких олефинов

Особенности :

- усиленную жесткость процессов при организации высоких температур и соотношения C/O,
- рециркуляцию части закоксованного катализатора (RxCat),
- использование второго лифт-реактора для крекинга бензиновой фракции (MAXOFIN, SRFCC, FDFCC),
- селективный ввод бензина и легкого газойля в лифт-реактор (SCC),
- рециркуляция части продуктов крекинга ниже ввода свежего сырья (Ind Max) и др.



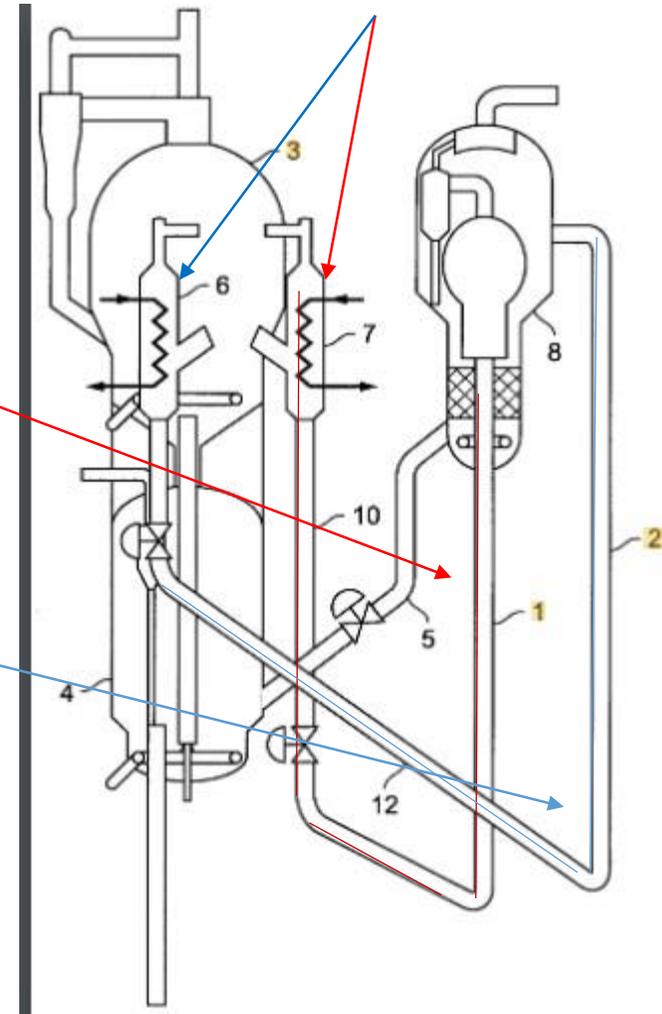


**2 системы подъема
эффективное регулирование температуры
катализатора на входе в каждую систему подъема**

**Крекинг тяжелого сырья с установок
атмосферной и вакуумной ректификации,
гидрокрекинга или дезасфальтизации
соотношение C/O составляет 6–14,
температура на выходе 510–580°C**

**Крекинг бензиновая фракция или
эквивалентное сырье
(олигомеры C₅, C₆, C₇ и C₈)
соотношение C/O составляет 10–35,
температура на выходе — 550–650 °C.**

Охладитель
катализатора



1– главная система подъема; 7– главный охладитель катализатора; 10– линия переноса катализатора; 2– вторичная система подъема; 6– вторичный охладитель катализатора; 12– вторичная линия переноса катализатора

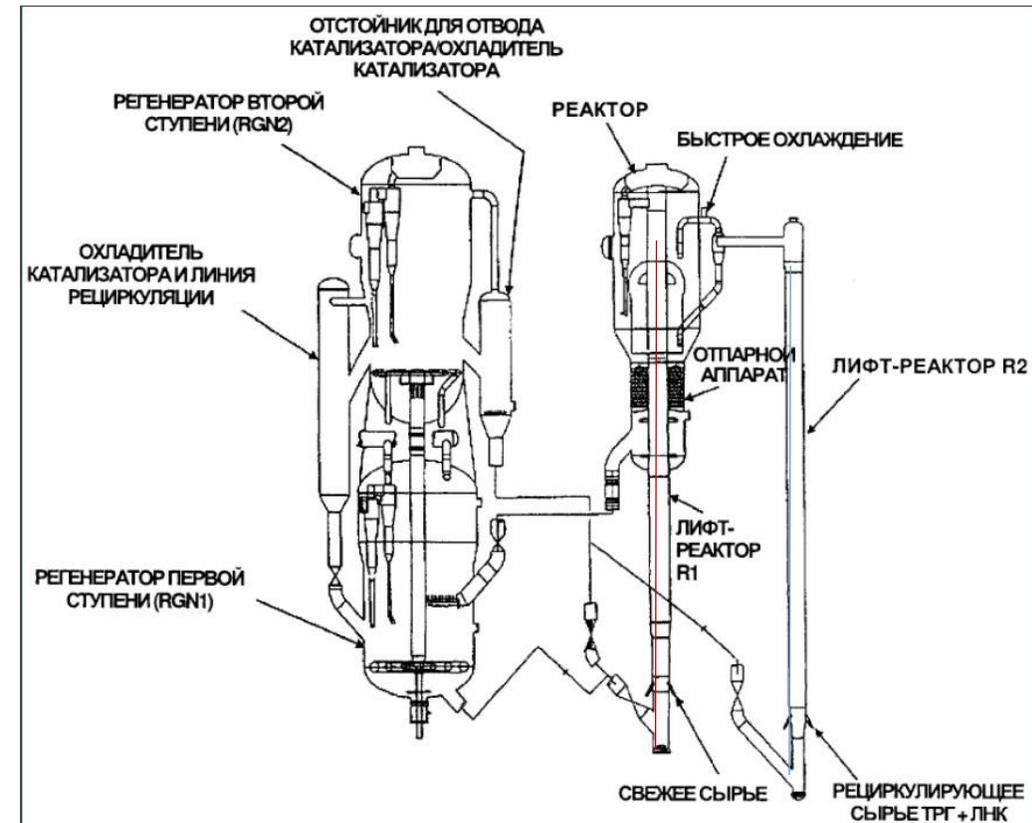
Устройство
регулирования рабочих
условий в установке
каталитического
крекинга с двумя
системами подъема
[Текст] : пат. 2 500 790
Рос. Федерация : МПК7
C10G 11/18, C10G 51/06 /
Фенья Ф., Готье Т. ;
заявитель и
патентообладатель ИФП
ЭНЕРЖИ НУВЕЛЛЬ. – №
2011101430/04 ; заявл.
03.06.209 ; опубл.
10.12.2013, Бюл. № 34. –
13 с. – ил.

Производство среднего дистиллята

(примерно 150–380 °С)

- ✓ одно устройство для многоступенчатой регенерации катализатора
- 2 лифт-реактора
- охладители

	Первый лифт-реактор	Второй лифт-реактор
сырье	Атмосферные, вакуумные газойли, их смеси с остаточным сырьем и др.	<u>Рециркулированное</u> сырье (кубовые продукты первого лифт-реактора)
активность МАТ, % мас.	30–65	50–80
содержание остаточного кокса, % мас.	0,2–0,5	менее 0,1 %
температура регенерации, °С	760–788	704–760
температура, °С	482–510 в связи с низкой температурой крекинга	532–621
соотношение С/О	4,5–6,0	10–15



- ✓ ограничение активности
- более низкая температура в первом лифт-реакторе позволяет минимизировать реакции переноса водорода и приводит к уменьшению скорости каталитического превращения сырья в бензин и алкены C_3-C_6 , увеличивая тем самым производство легкого газойля

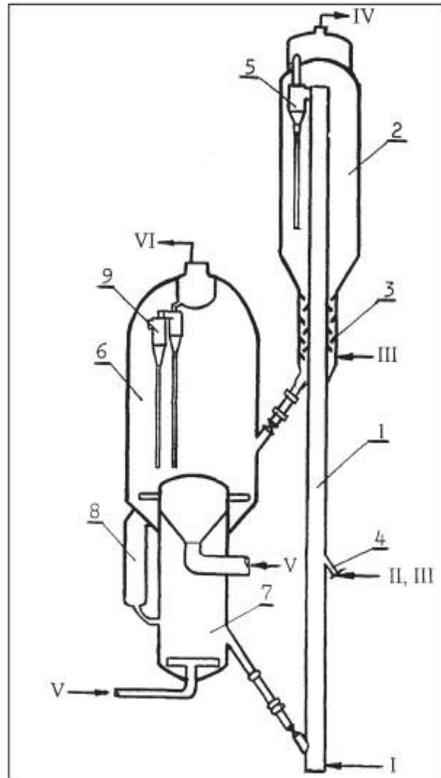


Рис. 3. Схема реакторного блока установки каталитического крекинга фирмы ЮОП: 1 — прямооточный реактор; 2 — разделительная камера; 3 — десорбер; 4 — форсунки для ввода сырья; 5 — разгружающий циклон; 6 — регенератор I ступени; 7 — регенератор II ступени; 8 — холодильник катализатора; 9 — циклоны; I — транспортирующий агент; II — сырье; III — водяной пар; IV — продукты крекинга; V — воздух; VI — дымовые газы

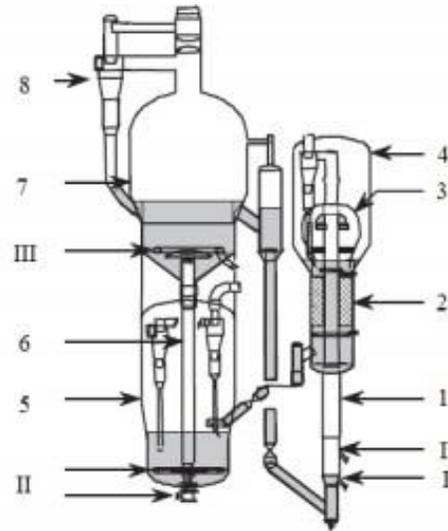


Рисунок 1.8 – Конструкция установки КК R2R компании Axens / IFP и Stone & Webster [19]: 1 – лифт-реактор; 2 – стриперы; 3 – сепаратор; 4 – реактор; 5 – регенератор первой ступени; 6 – лифт подъема катализатора; 7 – регенератор второй ступени; 8 – циклоны; I – сырье; II – рециркулят; III – воздух

Остаточное, высокосмолистое сырье



Интенсивное коксообразование



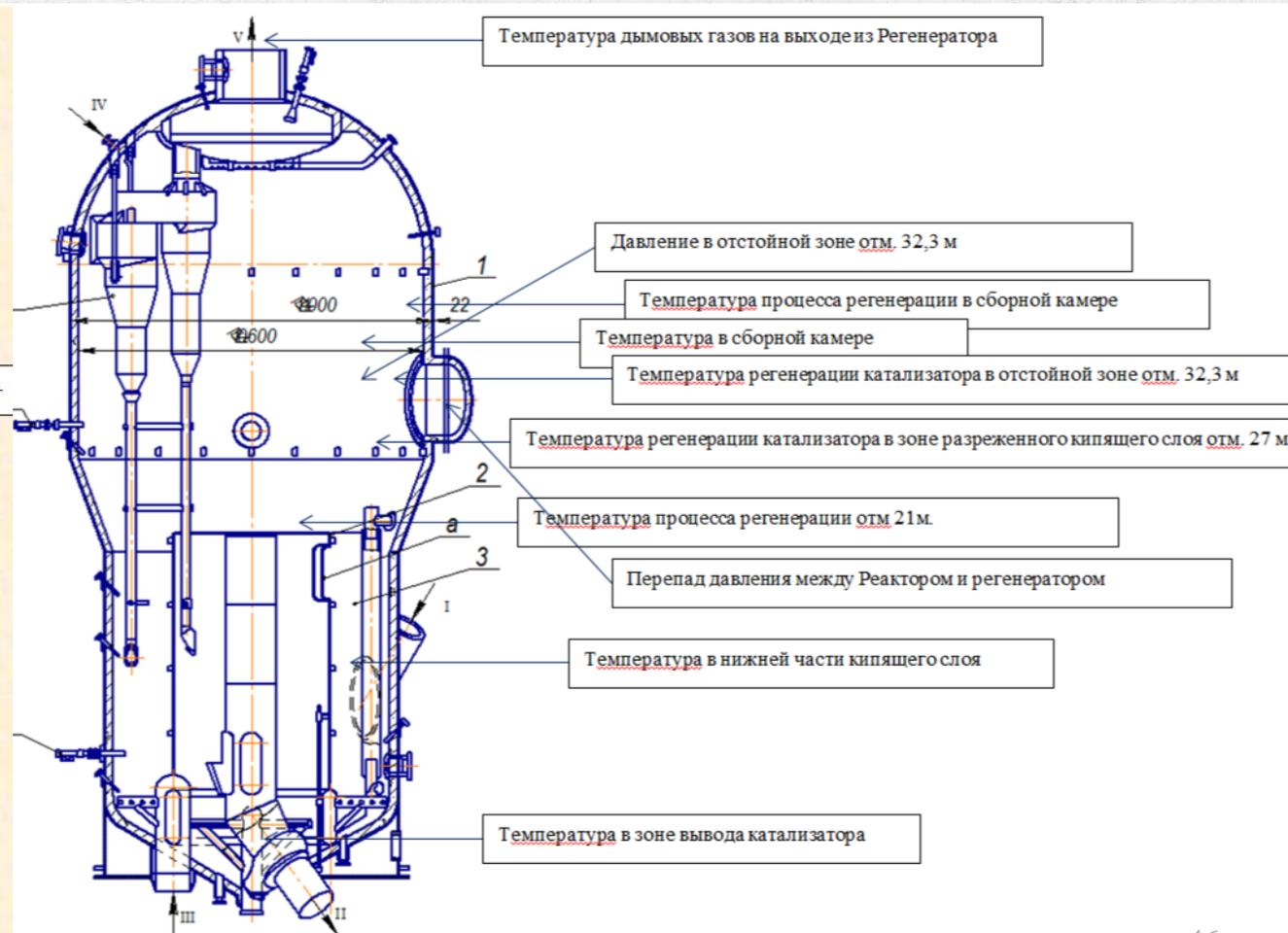
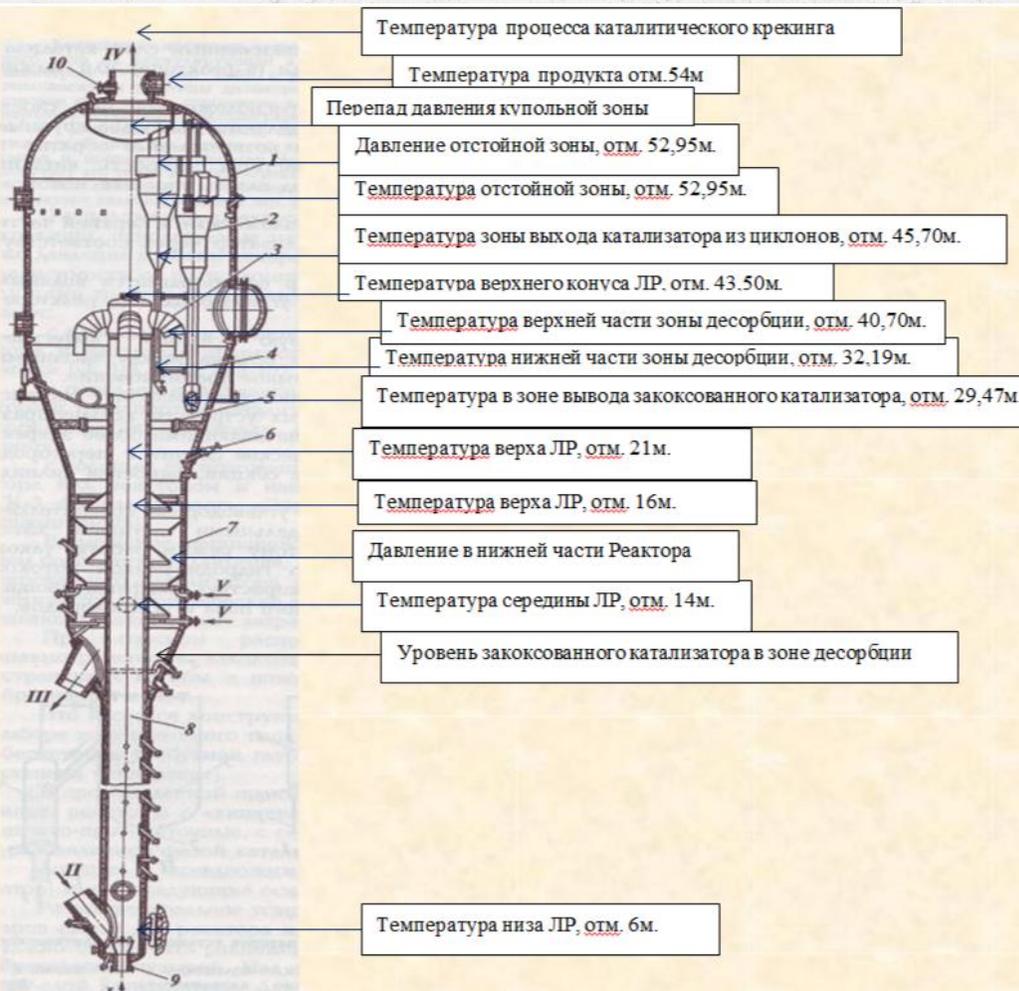
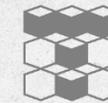
Повышение температуры регенерации (экзотермический процесс)



Увеличение объема регенератора
Многоступенчатая регенерация,
холодильники для катализатора и др.



ОСНОВНЫЕ ЗАМЕРЫ РЕАКЦИОННЫХ АППАРАТОВ



ВЗАИМОСВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА



Изменяемые Параметры	Конверсия	Выход сухого газа	Выход жирных газов	Октановое число БКК	Содержани е олефинов БКК	Содержание ароматики БКК	Выход ЛГ	Выход кокса	Температура регенератора	КЦК	Унос катализато ра	Производит ельность циклонов	Расход пара в барботер
Увеличение температуры сырья	снижается							снижается	увеличиваетс я	снижается			снижается
Увеличение скорости рециркуляции	увеличивается	увеличива ется						увеличивае тся	увеличиваетс я	увеличива ется			увеличивает ся
Увеличение температуры реактора	увеличивается	увеличива ется	увеличивае тся	увеличивае тся	увеличивае тся			увеличивае тся	увеличиваетс я	увеличива ется			увеличивает ся
Увеличение давления реактора	увеличивается			снижается	снижается				увеличиваетс я		снижается	снижается	увеличивает ся
Увеличение давления регенератора											снижается	снижается	
Повышение скорости циркуляции катализатора	увеличивается	снижается	увеличивае тся		снижается	увеличивает ся	увеличива ется	увеличивае тся	снижается	увеличива ется			увеличивает ся

НОРМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА

Каталитический крекинг с гидроочисткой сырья

Каталитический крекинг смесового остаточного сырья без предварительного гидрооблагораживания

Расход сырья	100-425 м ³ /ч
Температура сырья	150-300 °С
Температура крекинга	495-542°С
Давление в реакторе	0,8-1,6 кгс/см ²
Давление продукта в райзере	Не более 0,265 кгс/см ²
Перепад давления между Реактором и регенератором	8 – 20 КПа
Расход воздуха в Регенератор	Не менее 85860м ³ /ч
Кратность циркуляции катализатора	Не менее 5
Температура регенерированного катализатора в Реактор	Не более 730 °С
Расход шлама	Не более 25 м ³ /ч
Температура процесса регенерации регенераторе	630-700 °С
Уровень закоксованного катализатора в зоне десорбции реактора	33-68%

Расход сырья	130 - 240 м ³ /ч
Температура сырья	150-360 °С
Температура крекинга	490-525°С
Температура в отстойной зоне Реактора	Не более 600 °С
Давление в райзере	0,6 - 1,2 кгс/см ²
Уровень закоксованного катализатора в десорбере реактора	30-80%
Расход воздуха в Регенератор	60000-125000 м ³ /ч
Кратность циркуляции катализатора	Не нормируется
Давление верха Регенератора	Не более 1,0 кгс/см ²
Перепад давления между Реактором и регенератором	0,007 - 0,40 кгс/см ²
Расход шлама в реактор	Не более 25 м ³ /ч
Температура в зоне регенерации	Не более 700 °С
Уровень кипящего слоя регенератора	70-95%

Параметры процесса

- свойства применяемого для крекирования катализатора;
- температура процесса;
- кратность циркуляции катализатора (отношение количества катализатора к определенному количеству сырья);
- продолжительность контакта сырья с катализатором;
- качество крекируемого сырья

Влияние сырья:

- тяжелое сырье дает большой выход бензина и меньший выход газа;
- ароматическое сырье дает наибольший выход кокса и наименьший выход бензина;
- нафтеновое сырье дает лучший выход бензина и наименьший выход кокса в сравнении с ароматическим и парафиновым сырьем;
- сырье с очень высокой температурой кипения и значительной коксуемостью дает высокий выход кокса, ограничивающий мощность установки из-за чрезмерной перегрузки регенератора.

Объемная скорость подачи сырья

Увеличение объемной скорости подачи сырья в реактор понижает глубину превращения сырья, т.к. уменьшается время контактирования углеводородных фракций с катализатором, а также приводит к снижению выхода кокса.

Повышение температуры процесса

- увеличивает конверсию, выход кокса и повышает температуру в регенераторе.
- увеличение температуры в реакторе на 10°C можно повысить октановое число по исследовательскому методу (ИОЧ) на 0,7-1,8 п. (при снижении выхода бензина)
- при повышении температуры в реакторе до 540°C значительно возрастает скорость вторичных реакций.
- повышение температуры в реакторе в большей степени влияет на увеличение октанового числа тяжелых бензинов, т.к. рост температуры в реакторе способствует в большей мере образованию олефинов в тяжелых бензинах.

Температура ввода сырья в реактор определяется из теплового баланса реактора-регенератора и влияет на изменение кратности циркуляции катализатора. С увеличением температуры ввода сырья в реактор, температура в зоне выжига кокса регенератора увеличивается и понижается кратность циркуляции.

Пониженная температура подогрева сырья увеличивает конверсию и снижает температуру регенератора, значительно увеличивается выход кокса и повышается циркуляция катализатора.

Увеличение кратности циркуляции катализатора

- повышается глубина разложения сырья, растет выход бензина,
- увеличивается процент отложения кокса на катализаторе,
- но при чрезмерном увеличении кратности циркуляции резко возрастает разложение целевых продуктов, выход бензина падает, а количество кокса и газа увеличивается.

При постоянной производительности по сырью, с увеличением кратности циркуляции катализатора, происходит уменьшение температуры в регенераторе, с одновременным увеличением количества кокса, циркулирующего в системе.

Подача шлама в реактор:

- Повышение эффективности процесса крекинга, сделать более гибкой регулировку температурного режима системы реактор-регенератор, за счет увеличения коксовой нагрузки на регенератор.
- Увеличение подачи шлама в реактор может быть вызвано необходимостью замыкания теплового баланса системы реактор - регенератор при относительно низком выходе кокса.

* Кратность циркуляции - соотношение потоков катализатора и сырья влияет на глубину разложения сырья, выход основных продуктов крекинга и изменяется в пределах от 5:1 до 10:1.

СПОСОБЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РАЗЛИЧНОГО СЫРЬЯ

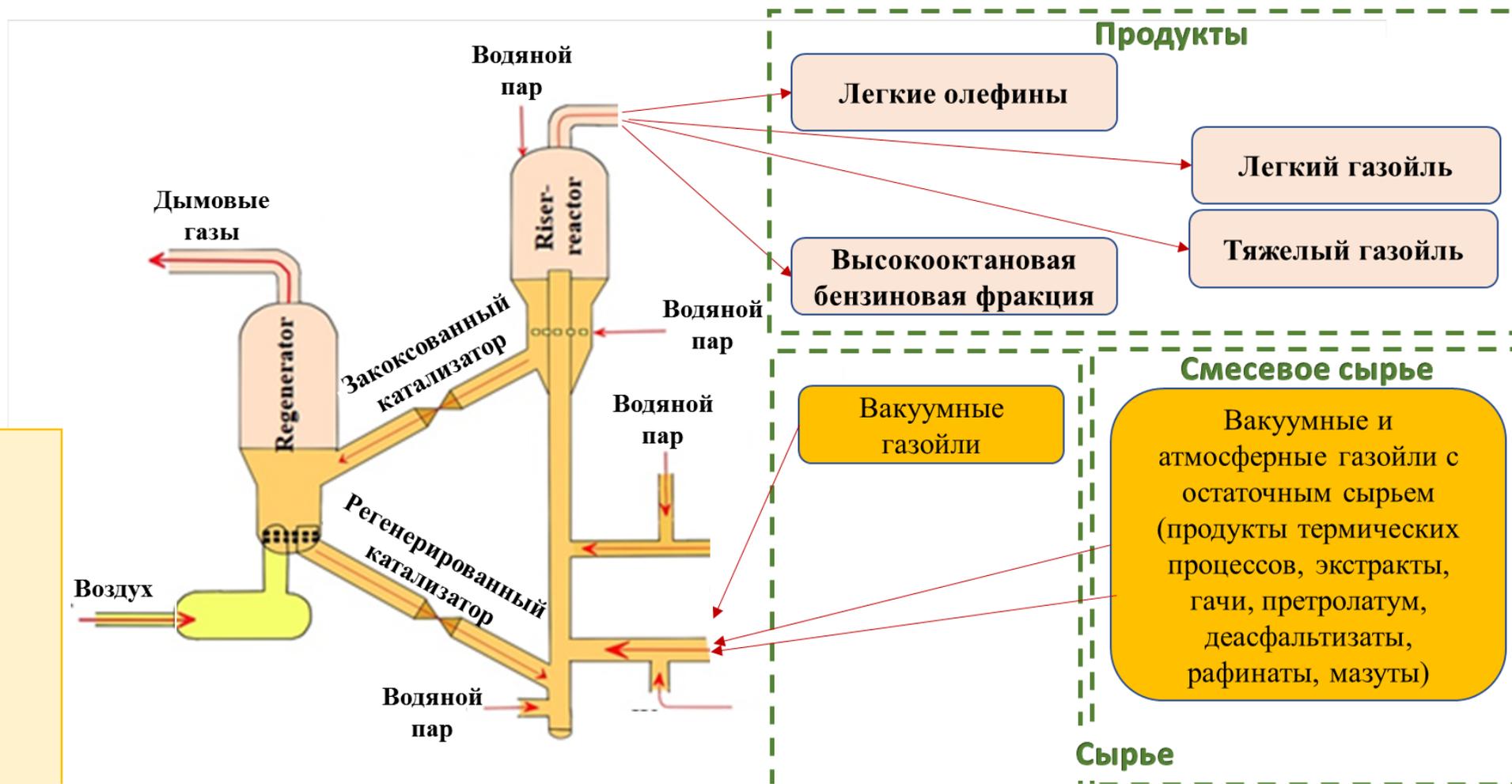
СЛАБОКОКСУЮЩЕЕСЯ СЫРЬЕ

- Рециркуляция тяжелых фракций
- Ввод тяжелых фракций до стадии регенерации
- Увеличение температуры крекинга и активности катализатора на входе

ОСТАТОЧНОЕ СЫРЬЕ

- Многоступенчатая регенерация
- Холодильники для катализатора
- Снижение количества рециркулирующих тяжелых фракций
- Облегчение сырья
- Снижение температуры крекинга и активности катализатора на входе

ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА



Упрощенная технологическая схема реакторно-регенераторного блока

- **Различные конструкции реакторно-регенераторного блока**
- **назначение процесса**
- **ТИП СЫРЬЯ**
- **ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРА**
- **конструкционные особенности**

АКТУАЛЬНАЯ ЗАДАЧА

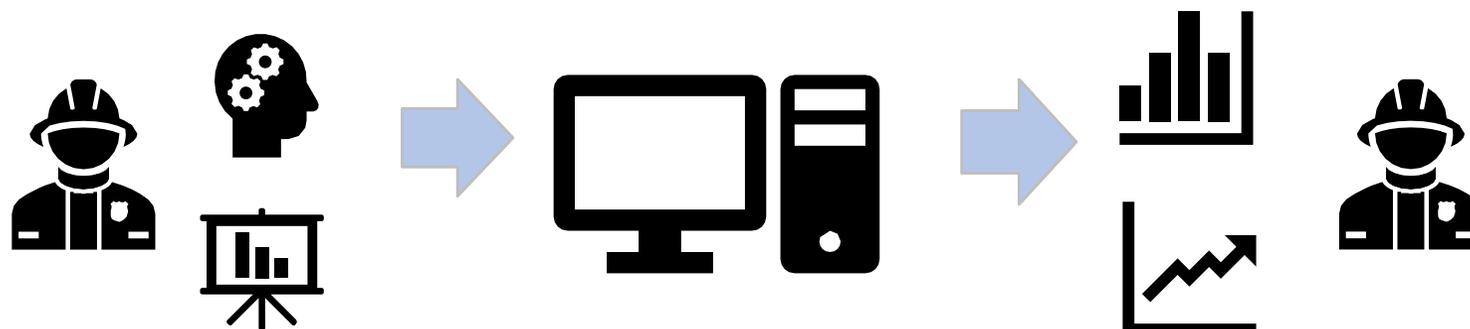
- Увеличение выход целевых продуктов (высокооктановый бензин, легкие олефины, легкий газойль)
- Расширение сырьевой базы процесса каталитического крекинга

ПРОБЛЕМЫ

- Изменение состава сырья и активности катализатора и их влияние на выход продуктов и кокса
- Оптимизация температурного режима в цикле «реактор-регенератор» для увеличения выхода целевых продуктов

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

- Прогнозировать влияние состава сырья на выход и состав продуктов
- Прогнозировать технологические режимы для увеличения выхода и качества целевых продуктов в условиях изменения состава сырья и активности катализатора
- Оптимизировать температурный режим в цикле «реактор-регенератор» (влияние температуры и расход а катализатора после регенерации на выход и качество продуктов)
- Прогнозировать влияние катализатора на выход и состав продуктов (осуществлять подбор катализатора в зависимости от состава сырья)





ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



ИНЖЕНЕРНАЯ
ШКОЛА ПРИРОДНЫХ
РЕСУРСОВ

МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Докладчик:

к.т.н., доцент ОХИ ИШПР НИ ТПУ
Галина Юрьевна Назарова

Октябрь 2023

- **Математическая модель промышленного процесса каталитического крекинга с учетом превращений углеводородов**
- **Математическая модель промышленного процесса каталитического крекинга с учетом превращений углеводородов и сернистых соединений**
- **Математическая модель промышленного процесса окислительной регенерации катализатора каталитического крекинга**

- **Математическая модель промышленного процесса каталитического крекинга с учетом превращений углеводородов**

Назначение: прогнозирование выхода продуктов (ППФ, ББФ, сухого газа, кокса, бензина, легкого и тяжелого газойля, бензина) и октанового числа бензиновой фракции при изменении основных параметров режима, состава сырья и активности катализатора

Входные данные

Свойства сырья:

- плотность, групповой углеводородный и фракционный состав (данные КЖХ)

Управляющие параметры:

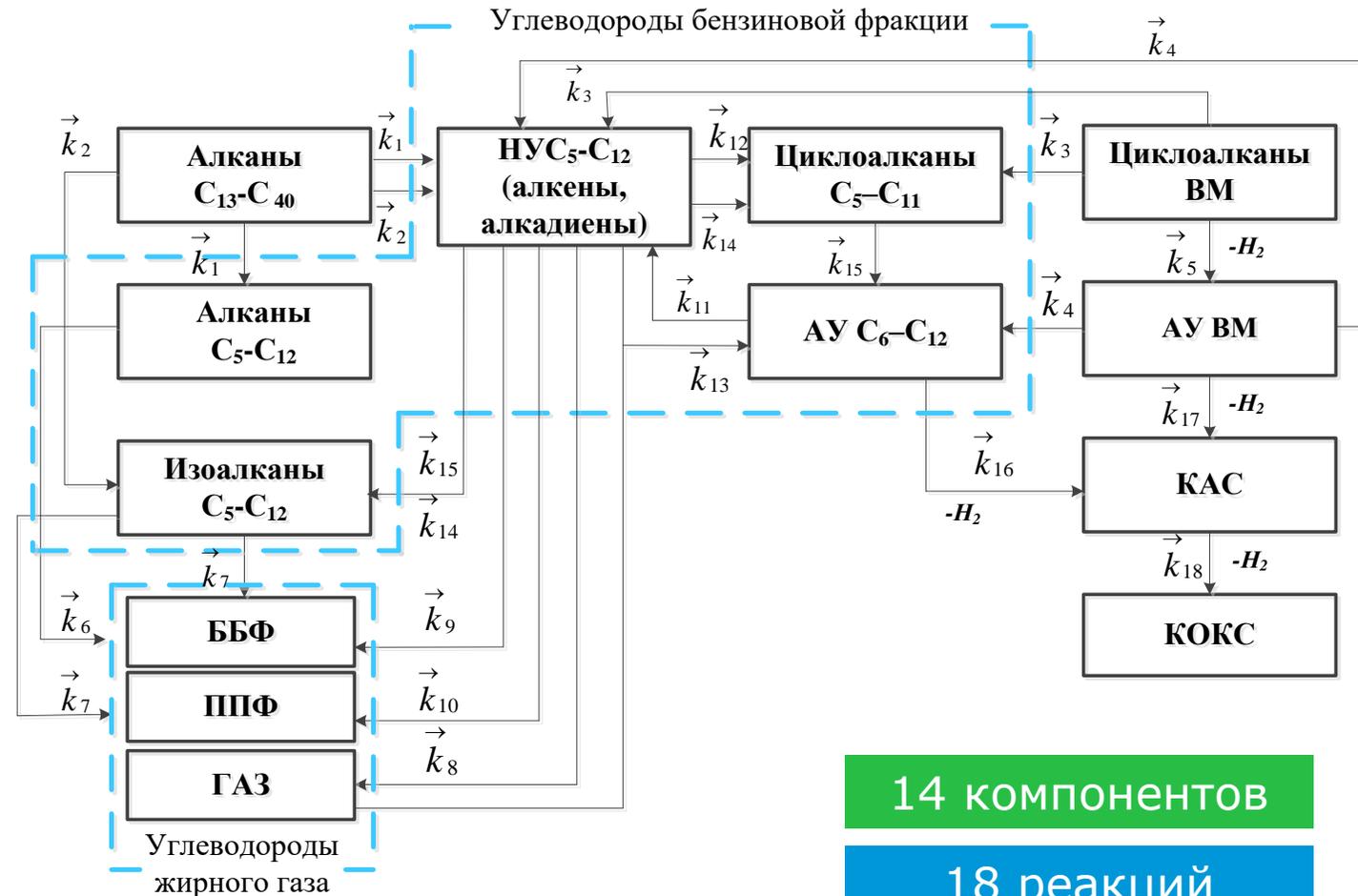
- Температура, расход, давление водяного пара в захватное устройство лифт-реактора и на распыл сырья и шлама
- Температура, расход сырья
- Температура, расход шлама
- Расход и температура потока регенерированного катализатора (по величине C/O)
- Изменение активности катализатора

Результаты расчета

- Температура крекинга
- Расход и выход
 - ППФ
 - ББФ
 - Сухого газа,
 - Кокса
 - Бензиновой фракции
 - Легкого и тяжелого газойля
- Состав и октановое число бензиновой фракции
- Содержание кокса на катализаторе на выходе из лифт-реактора
- Активность катализатора на выходе из лифт-реактора

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С УЧЕТОМ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

Реакционная схема процесса



14 компонентов

18 реакций

Программная реализация: Pascal (Delphi 7.0)

$$\begin{cases} \frac{dC_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^{18} (\pm \psi \cdot (\vec{W} - \overleftarrow{W})_j) \\ \rho_{см} c_{см} \frac{dT}{d\tau} = \sum_{j=1}^{18} (\pm \psi \cdot ((\Delta_r H_T^\circ) \cdot \vec{W})_j - ((\Delta_r H_T^\circ) \cdot \overleftarrow{W})_j) \end{cases}$$

$$T_{н.р.} = \frac{(G_{кат} c_{кат} T_{кат} - G_{кат} c_{кат} + G_c c_c T_c)}{(G_c c_c + G_{кат} c_{кат})}$$

$$A_{тек} = A_0 \cdot e^{-k_d \cdot C_k} \quad \tau = \frac{V_{реактора}}{V_{сырья} + V_{кат}}$$

$$C_i = C_{i,0}, \quad T_0 = T_{н.р.}$$

C_i – концентрации i -ой группы углеводородов, моль/м³; τ – время контакта, с; j – порядковый номер реакции; ψ – параметр дезактивации катализатора, учитывающий влияние кокса, никеля и ванадия; $\vec{W}, \overleftarrow{W}$ – скорость реакции в прямом и обратном направлениях, моль/(с·м³); T – температура потока, К; $\rho_{см}, c_{см}$ – плотность и теплоемкость потока, кг/м³, кДж/кг·К; $\Delta_r H_T^\circ, H_T^\circ$ – тепловой эффект химической реакции, кДж/моль; $T_{н.р.}$ – температура теплового равновесия сырья и катализатора, К.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЛИФТ-РЕАКТОРА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА



ИНЖЕНЕРНАЯ ШКОЛА ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ

Методы:

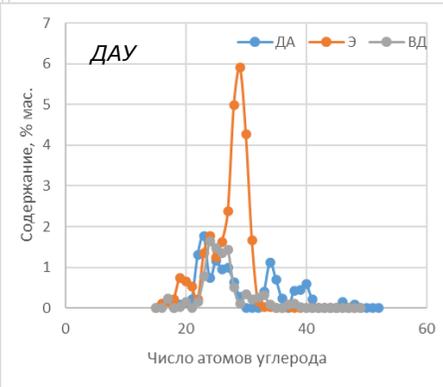
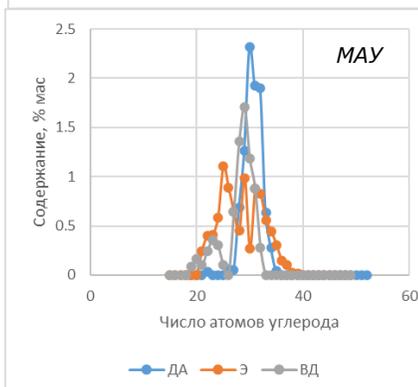
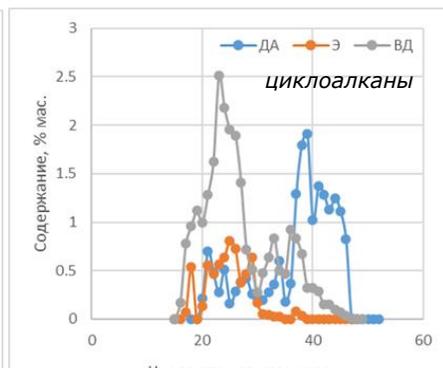
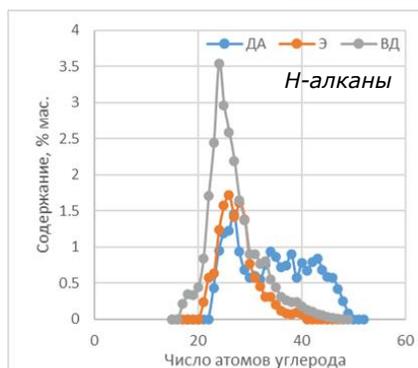
- колоночная жидкостно-адсорбционная и тонкослойная хроматография,
- комплексная двумерная газовая хроматография
- методы структурно-группового анализа (метод Хазельвуда и ASTM D3238-17), криоскопический метод, ГОСТ 8226-82, ГОСТ Р 52714-2007, ГОСТ 18995.2-73, ASTM D7042-16, ГОСТ 53203-2022

Состав компонентов сырья каталитического крекинга

Состав/свойство	ВГ	ГД	ГО	ДА	Э
Парафино-нафтеновые УВ	60.6	99.4	83.6	54.2	31.1
Легкие ароматические УВ	12	0.2	8.4	12.9	14.5
Средние ароматические УВ	7.8	0.1	1.6	6.8	12.3
Тяжелые ароматические УВ	13.7	0.1	3.4	18.7	33
Бензольные смолы	2.5	0.2	1.2	4	3.8
Спиртобензольные смолы	3.4	0	1.9	3.4	5.4
Плотность при 20°C, кг/м ³	0.9107	0.8845	0.8913	0.9153	0.9763
Содержание серы, % мас	0.9655	0.0029	0.1147	1.5011	1.5417
Показатель преломления при 20°C	1.5098	1.4555	1.4859	1.5147	1.5494

Состав продуктов каталитического крекинга

	Фр. 189-300 С	Фр. 189-300 С	Фр. 195-340 С	Фр. 195-340 С
Н-алканы	2,22	2,22	3,27	3,37
И-алканы	11,17	12,34	5,76	5,72
Циклоалканы	3,79	5,28	0,69	0,75
Моноароматические УВ (МАУ)	34,80	46,67	9,48	11,76
Диароматические УВ (ДАУ)	48,01	33,50	74,94	72,56
Триароматические УВ	-	-	5,86	5,85

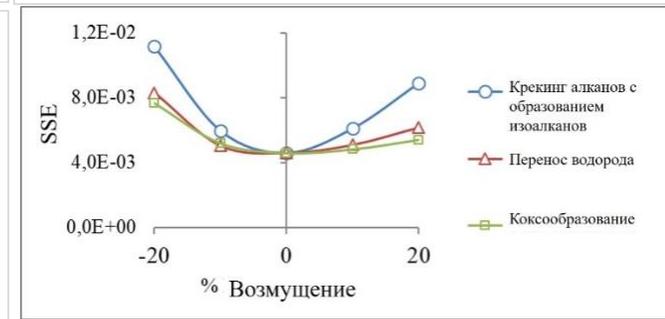
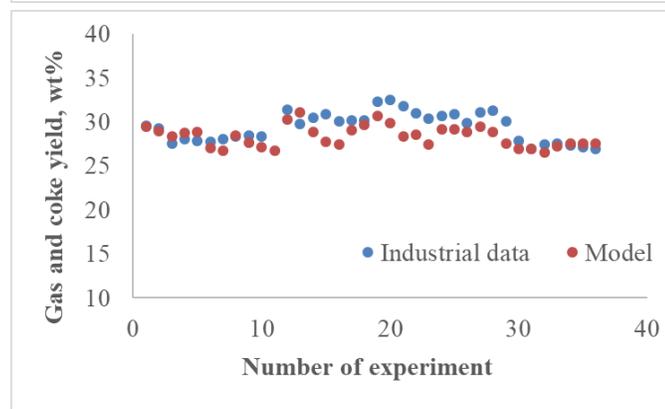
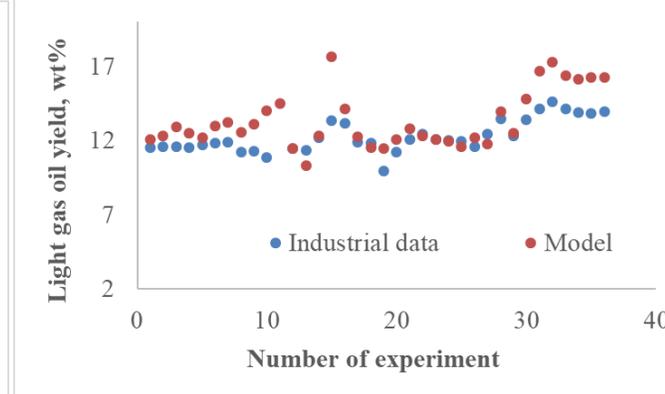
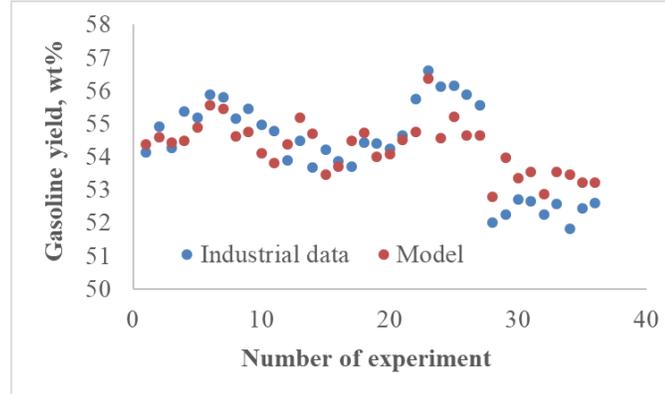
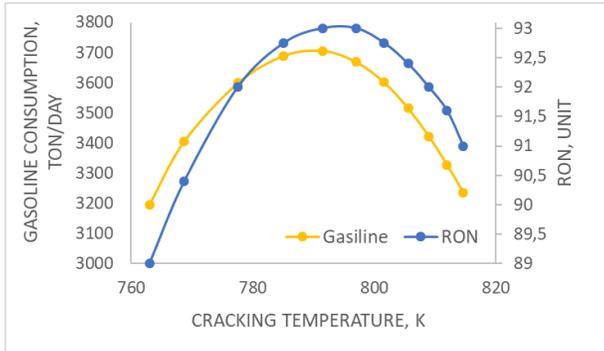
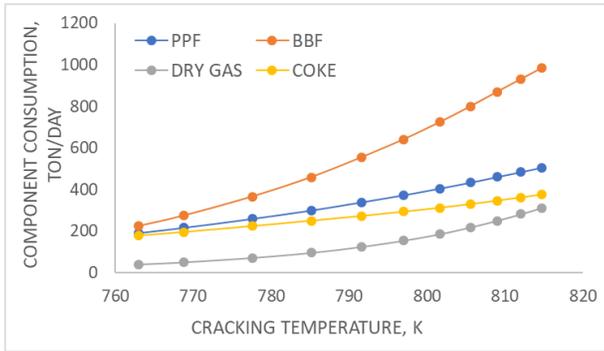
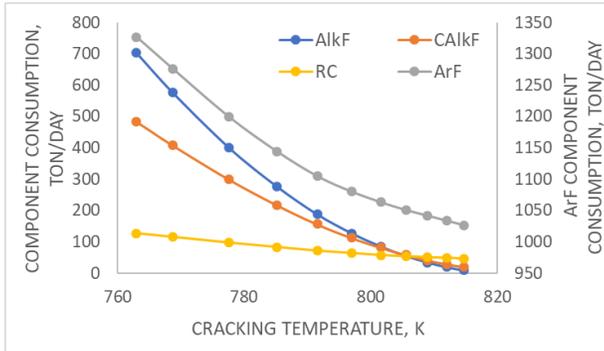


ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЛИФТ-РЕАКТОРА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Экспериментальная часть

Состав	Компонентный состав сырья, мас. %						ρ_4^{20}	Динам. вязкость при 50°C	Показатель Преломления при 50°C
	Парафино-нафthenовые УВ	Легкие ароматические УВ	Средние ароматические УВ	Тяжелые ароматические УВ	Сумма ароматики	Сумма смол	г/см ³	мПа.с	
	ВД + ГД (5-20%)								
ВД + ГД (5%)	67,4	11,4	6,0	10,7	28,1	4,6	0,9030	–	1,5077
ВД + ГД (10%)	74,2	9,4	4,6	7,9	21,9	3,9	0,8997	–	1,5047
ВД + ГД (15%)	78,4	+13,1% 7,5	4,0	7,1	18,6	3,0	0,8923	–	1,5013
ВД + ГД (20%)	80,5	6,7	3,6	6,7	17,0	2,5	0,8869	–	1,4979
	ВД + ГО (5-20%)								
ВД + ГО (5%)	62,2	13,4	6,5	12,0	31,9	5,9	0,9066	–	1,5089
ВД + ГО (10%)	63,2	12,8	6,3	11,2	30,3	5,7	0,9038	–	1,5069
ВД + ГО (15%)	66,0	+5,4% 11,2	6,2	11,0	28,4	5,6	0,9008	–	1,5059
ВД + ГО (20%)	67,6	10,1	5,9	10,9	26,9	5,5	0,8991	–	1,5041
	ВД + ДА (5-20%)								
ВД + ДА (5%)	59,8	15,2	6,2	12,3	33,7	6,6	0,9097	32,277	1,5107
ВД + ДА (10%)	58,7	14,5	5,3	14,7	34,5	6,9	0,9102	37,131	1,5109
ВД + ДА (15%)	58,2	-2,6% 14,7	6,4	13,6	34,7	7,0	0,9108	38,625	1,5113
ВД + ДА (20%)	57,2	13,7	7,3	14,6	35,6	7,3	0,9111	42,341	1,5121
	ВД + Э (5-20%)								
ВД + Э (5%)	58	14,2	6,7	14,4	35,2	6,7	0,9121	30,777	1,5126
ВД + Э (10%)	56,8	14,4	6,9	15,1	36,4	6,9	0,9149	32,598	1,5145
ВД + Э (15%)	54,9	-4,4% 14,3	7,3	16,1	37,3	7,3	0,9182	34,724	1,5155
ВД + Э (20%)	53,6	14,3	7,6	16,8	38,7	7,7	0,9209	37,877	1,5179

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С УЧЕТОМ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

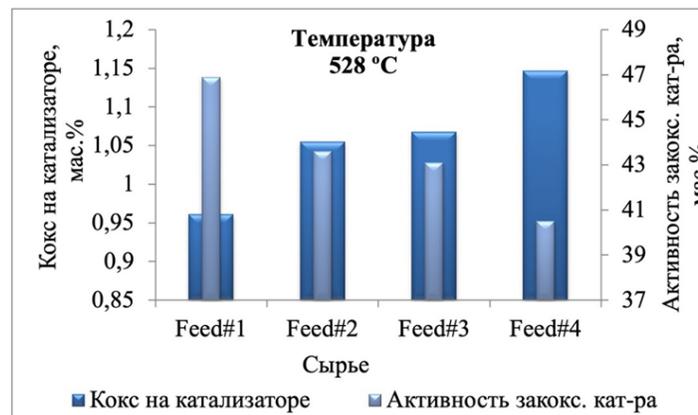
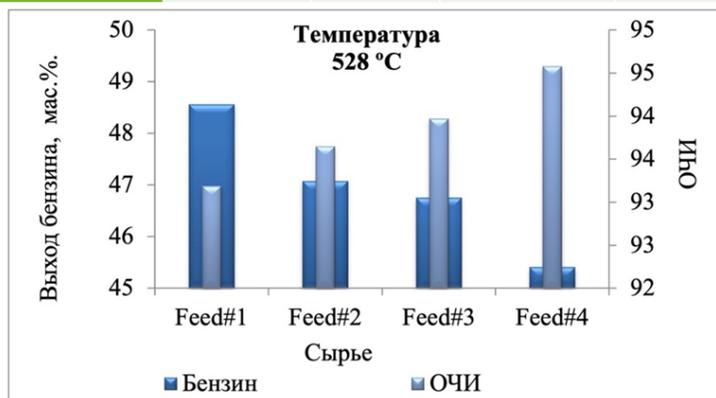


$$SSE = \sum_k \sum_{i=1}^n (w_i (\frac{1}{y_i^2} (y_i - y_{i,calc})^2))$$

где y_i – значение i -го параметра; $y_{i,calc}$ – расчетное значение i -го параметра; n – общее количество параметров за исследуемый период; k – количество экспериментов; w_i – весовой коэффициент, равный массовой доли компонента в смеси.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С УЧЕТОМ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

Состав	Feed#1	Feed#2	Feed#3	Feed#4
Вакуумный газойль	100	95	90	80
Экстракт	0	5	10	20



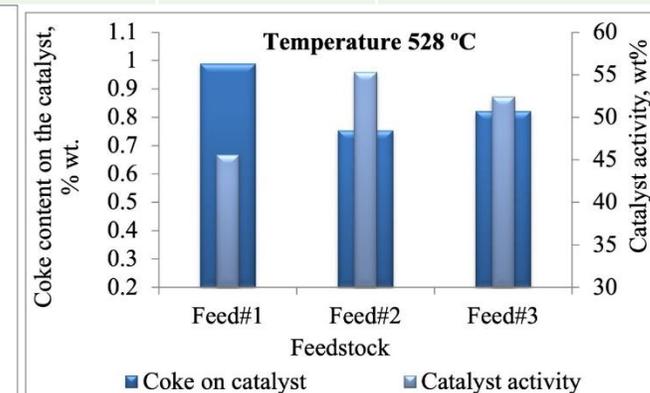
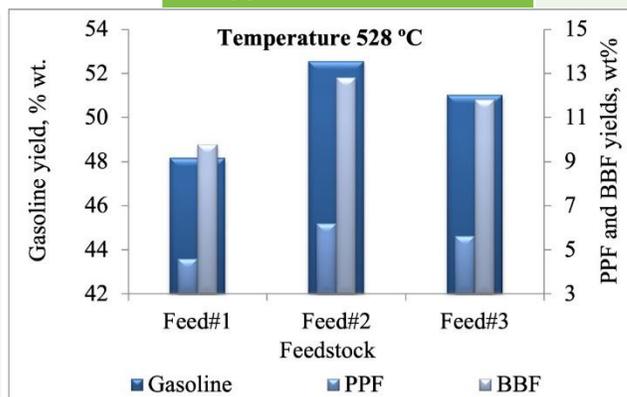
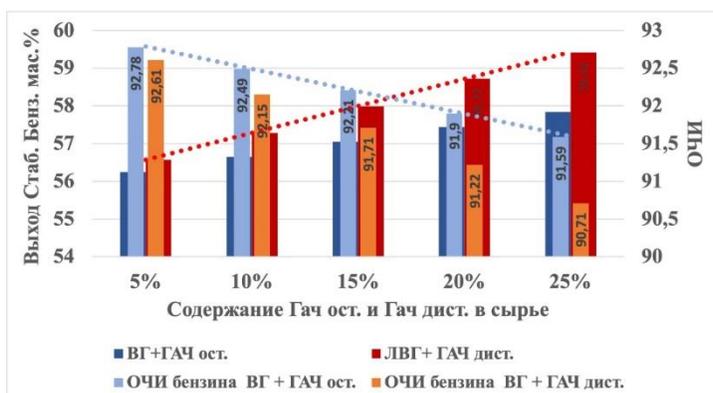
ВОВЛЕЧЕНИЕ ЭКСТРАКТА СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ МАСЕЛ



ВОВЛЕЧЕНИЕ ГАЧА ДИСТИЛЛЯТНОГО

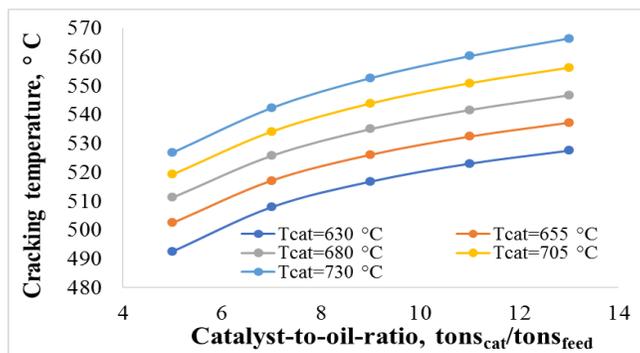


Состав	Feed#1	Feed#2	Feed#3
Вакуумный газойль	100	80	90
Гач дистиллятный	0	20	10

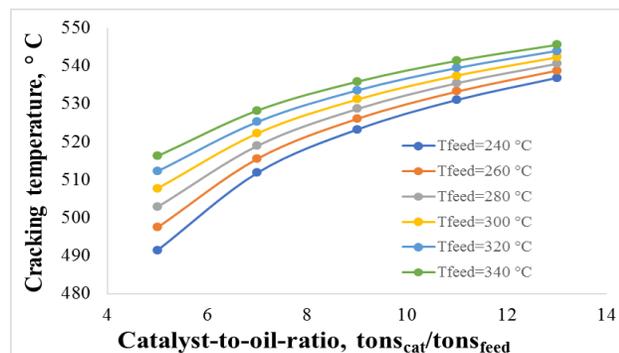


- 15 % гача дистиллятного выход бензина выше на 2,2 % мас. (91,7 п.)
- 25 % гача остаточного выход бензина выше на 2,0 % мас. (91,6 п.)

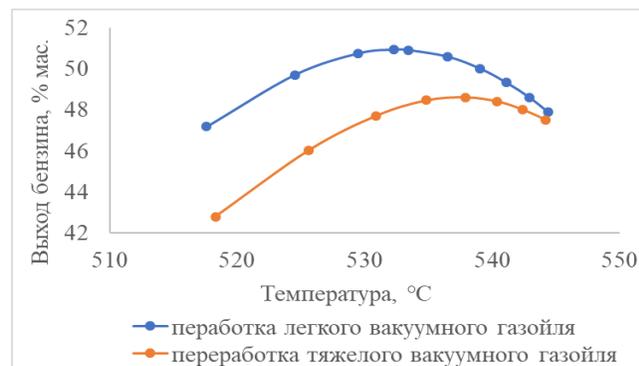
МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С УЧЕТОМ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ



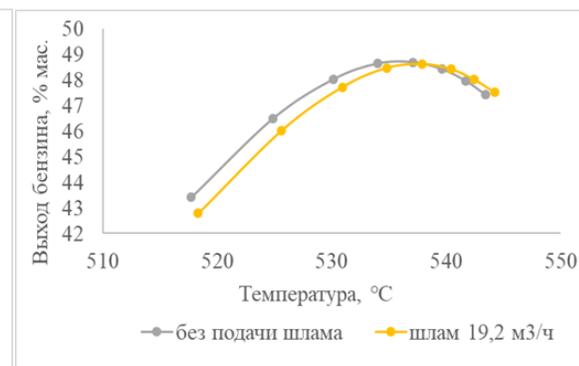
Влияние температуры катализатора и C/O



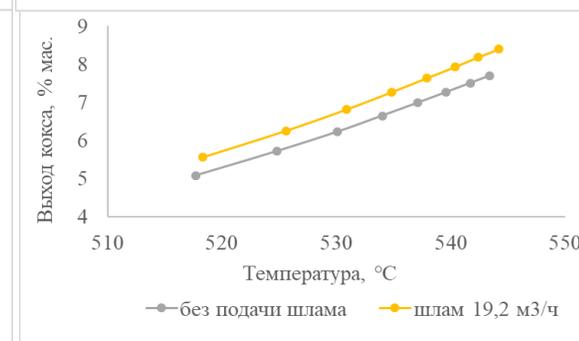
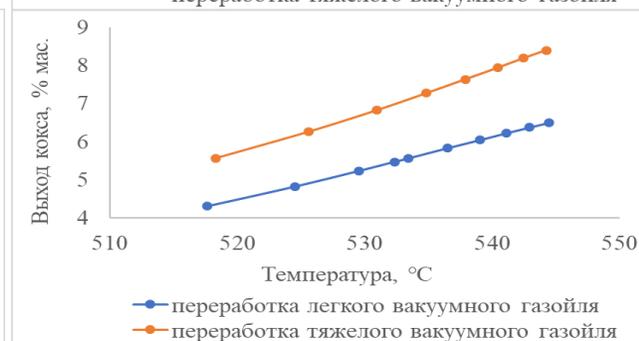
Влияние температуры сырья и C/O



Влияние температуры КК и типа сырья (легкий и тяжелый ВГ)



Влияние подачи шлама



Функционал

- прогнозирование влияния состава сырья и расхода шлама
- расчет температуры, необходимой для работы установки по бензиновому или нефтехимическому варианту с учетом изменения состава сырья;
- расчет параметров режима, обеспечивающего достижение требуемых температур (температура регенерированного катализатора, сырья, расходы потоков, расход водяного пара).

- **Математическая модель промышленного процесса каталитического крекинга с учетом превращений углеводородов и сернистых соединений**

Назначение: прогнозирование выхода продуктов (ППФ, ББФ, сухого газа, кокса, бензина, легкого и тяжелого газойля, бензина), состава бензина и содержания серы в продуктах при изменении основных параметров режима, состава сырья и содержания в сырье серы

Входные данные

Свойства сырья:

- плотность, групповой углеводородный и фракционный состав (данные КЖХ), содержание общей серы в сырье или хроматографические данные по содержанию сернистых соединений

Управляющие параметры:

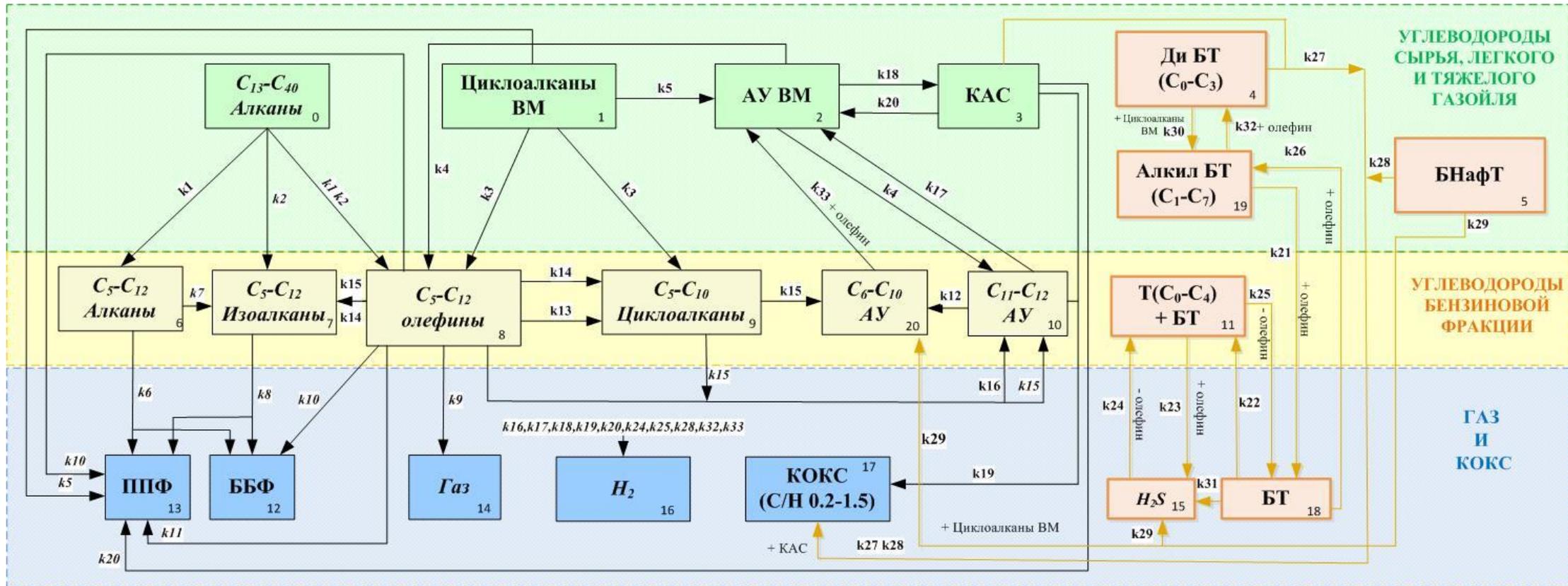
- Температура, расход, давление водяного пара в захватное устройство лифт-реактора и на распыл сырья
- Температура, расход сырья
- Расход и температура потока регенерированного катализатора (по величине C/O)

Изменение объема реакционной смеси по высоте аппарата

Результаты расчета

- Температура крекинга
- Расход и выход
 - ППФ
 - ББФ
 - Сухого газа,
 - Кокса
 - Бензиновой фракции
 - Легкого и тяжелого газойля
- Состав бензиновой фракции
- Содержание серы в продуктах крекинга

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С УЧЕТОМ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ И СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ



Python

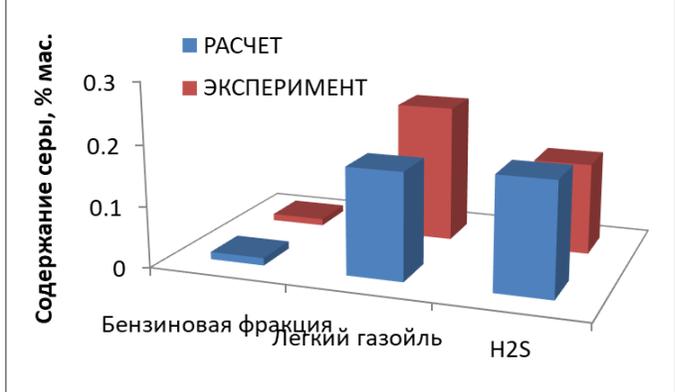
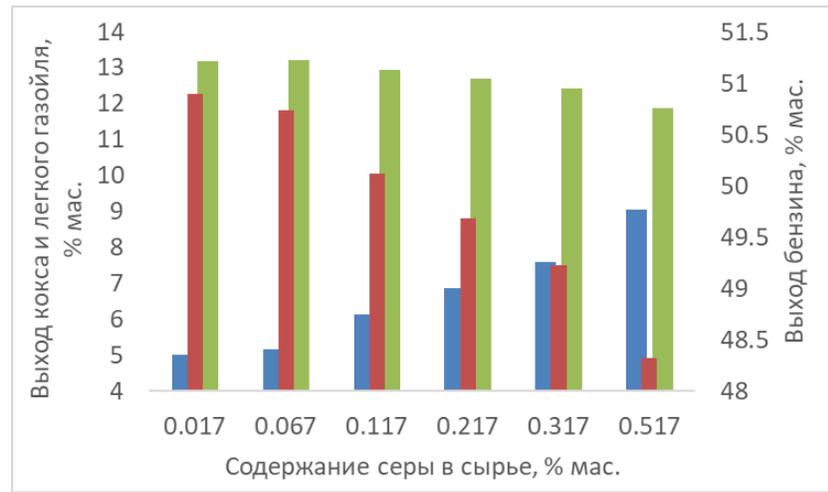
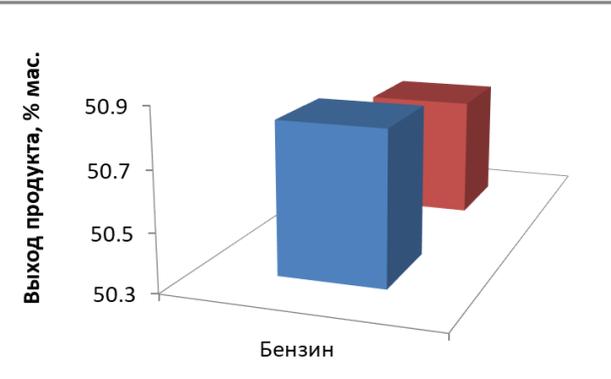
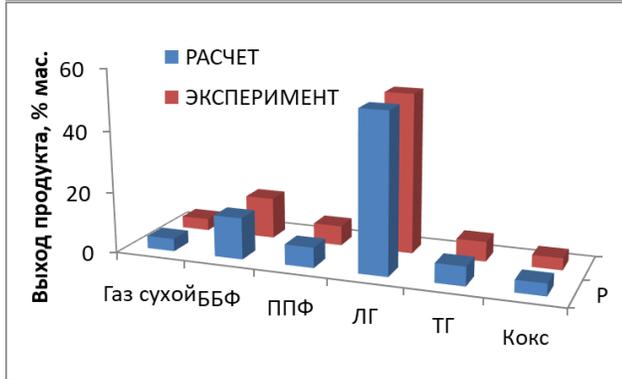
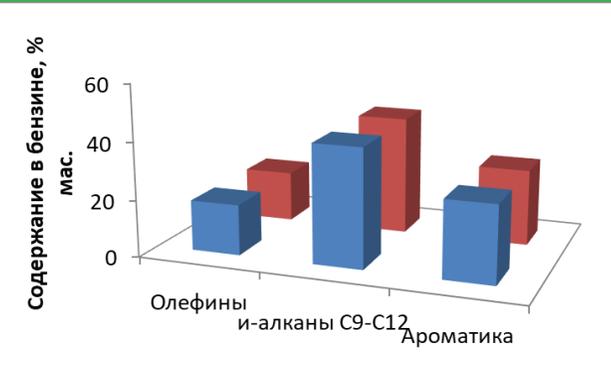
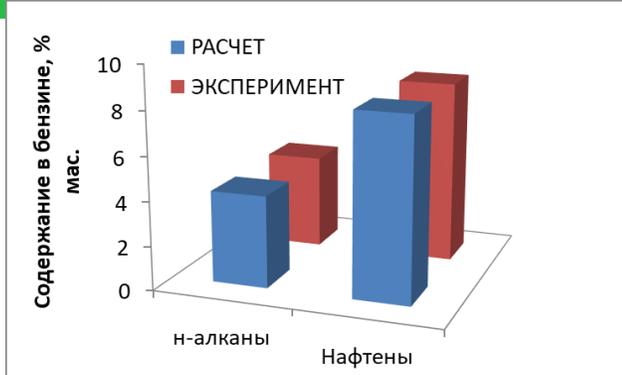
$$\begin{cases} q \frac{dC_i}{dl} + C_A \frac{dq}{dl} = A_t \sum_{j=1}^n (\pm \psi \cdot r_j) \\ q \rho C_p \frac{dT}{dl} = A_t \sum_{j=1}^n (\pm \psi \cdot (\Delta_r H_T^\circ) \cdot r_j) \end{cases}$$

начальные условия $T_0 = T_{н.р.}$, $C_i = C_0$, $q_0 = q_{в.п.} + q_{кат} + q_{газосырьевой}$ смеси, C_i – концентрации i -ой группы углеводородов, моль/м³; l – длина реакционного аппарата, м; j – порядковый номер; ψ – параметр дезактивации катализатора; T – температура потока, К; $\rho_{см}$, $c_{см}$ – плотность и теплоемкость потока, кг/м³, кДж/кг·К; $(\Delta_r H)_j$ – тепловой эффект реакции, кДж/моль; q – объемный расход потока; A_t – площадь сечения аппарата; $T_{н.р.}$ – температура теплового равновесия сырья и катализатора, К.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЛИФТ-РЕАКТОРА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

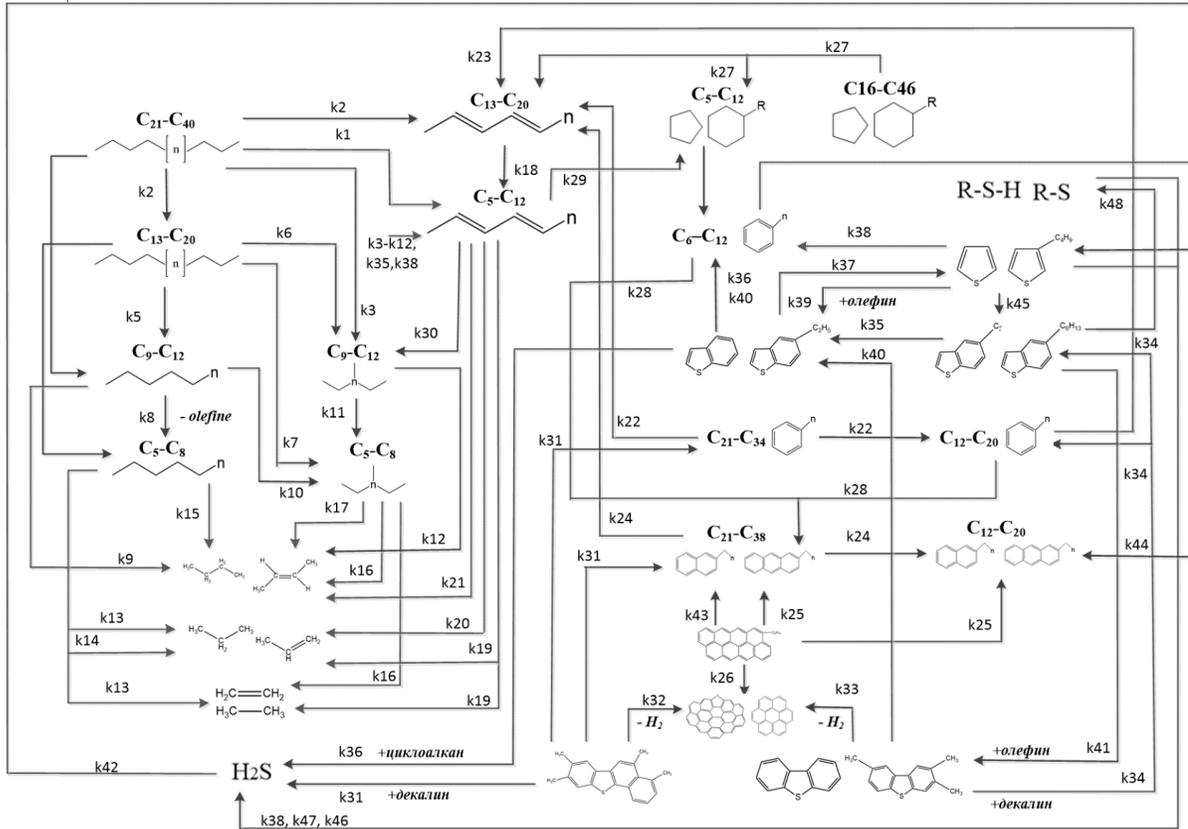
Соединение	Содержание, % мас.		
	Вакуумный газойль	Бензин	Легкий газойль
Тиофены	0	0,0223	0
c1-тиофен	0	0,1155	0
c2-тиофен	0	0,063	0,0001
c3-тиофен	0	0,0217	0,0001
c4-тиофен	0	0,0018	0,0004
Общее содержание тиофенов, % мас.	0	0,2242	0,0006
Бензотиофены	0	0	0,5716
c1-бензотиофен	0	0	1,4879
c2-бензотиофен	0	0	1,9151
c3-бензотиофен	0	0	0,7887
c4-бензотиофен	0	0	0,6312
c5-6-бензотиофены	0	0	0,1473
Общее содержание бензотиофенов, % мас.	0	0	5,5417
Дибензотиофены	0,0092	0	0,2191
c1-дибензотиофен	0,0922	0	0,0631
c2-дибензотиофен	0,3425	0	0,0046
c3-дибензотиофен	0,6342	0	0
c4-дибензотиофен-бензонафтотиофены	2,3153	0	0
Общее содержание дибензотиофенов, % мас.	3,3934	0	0,2868

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С УЧЕТОМ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ И СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ



КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Процесс в лифт-реакторе



Тип модели:

- Стационарная гомогенная модель адиабатического трубчатого реактора непрерывного действия

Учитывает изменение:

- объемного расхода потока вследствие изменения числа молей компонентов
- активности катализатора (кокс и тяжелые металлы)
- основных технологических и геометрических параметров лифт-реактора и регенератора (на входе в лифт-реактор)

Недостатки:

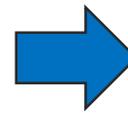
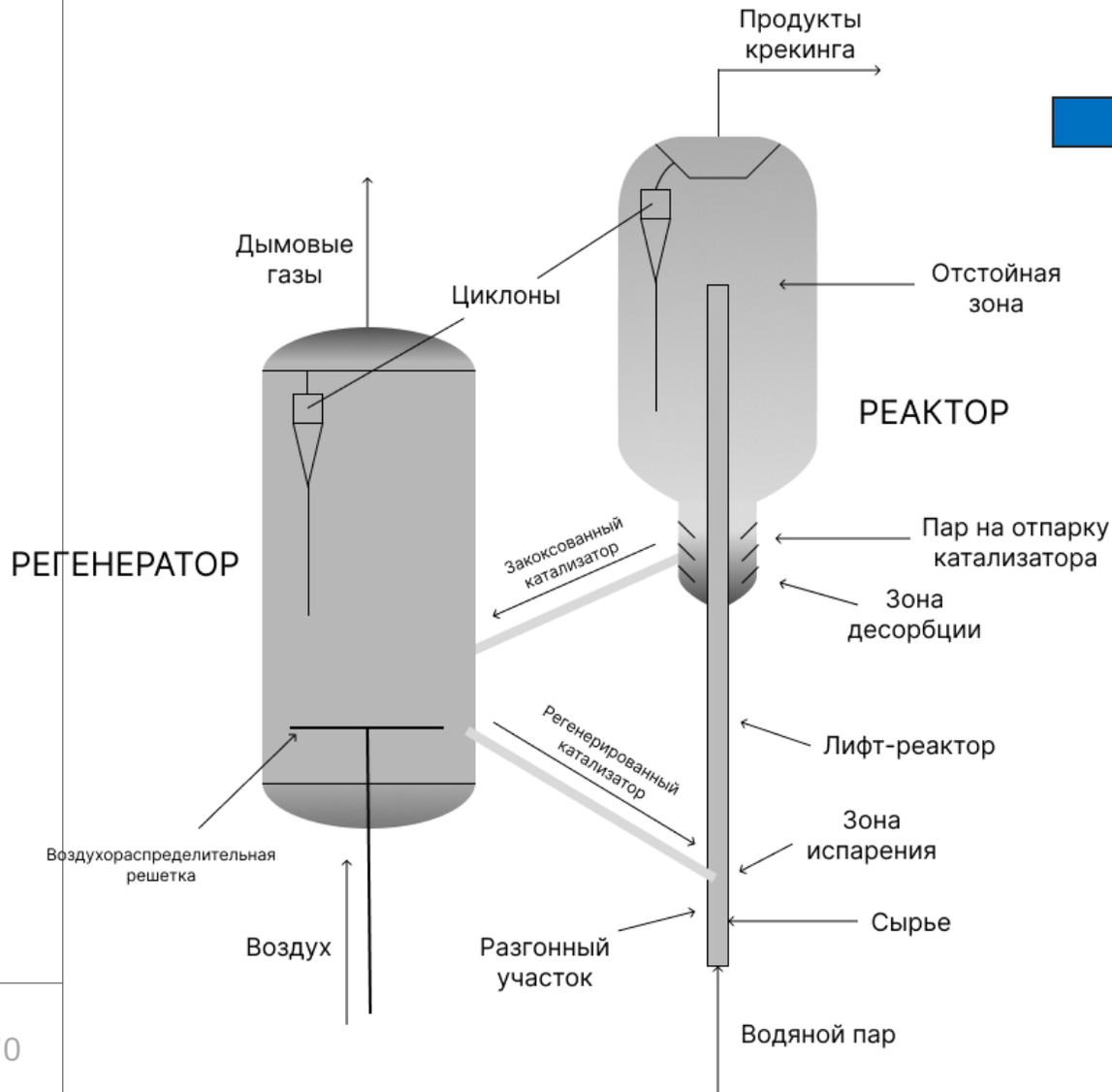
- Отсутствие учета зон реакторно-регенераторного блока
- Отсутствие модели регенератора
- Не обеспечивает расчет давления в аппаратах
- Не учитывает характеристики катализатора
- Нет связи модели реактора и регенератора
- Не прогнозирует тепловой баланс РРБ

$$\left\{ \begin{array}{l} q \frac{dC_i}{dl} + C_i \frac{dq}{dl} = A_t \sum_{j=1}^n (\pm \psi \cdot r_j) \\ q \rho C_p \frac{dT}{dl} = A_t \sum_{j=1}^n (\pm \psi \cdot (\Delta_r H_T^\circ) \cdot r_j) \end{array} \right. \quad T_{н.р.} = \frac{(G_{кат} c_{кат} T_{кат} - G_{кат} c_{кат} + G_c c_c T_c)}{(G_c c_c + G_{кат} c_{кат})}$$

$$A_0 = f(C_{Ni}, C_V) \quad A_{мек} = A_0 \cdot e^{-k_d \cdot C_k}$$

начальные условия $T_0 = T_{н.р.}$, $C_i = C_0$, $q_0 = q_{в.п} + q_{кат} + q_{газосырьевой \text{ смеси}}$, C_i – концентрации i -ой группы углеводородов, моль/м³; l – длина реакционного аппарата, с; j – порядковый номер; ψ – параметр дезактивации катализатора; T – температура потока, К; $\rho_{см}$, $c_{см}$ – плотность и теплоемкость потока, кг/м³, кДж/кг·К; $(\Delta_r H_T^\circ)_j$ – тепловой эффект реакции, кДж/моль; q – объемный расход потока, м³/с; A_t – площадь сечения аппарата; $T_{н.р.}$ – температура теплового равновесия сырья и катализатора, К.

УСТРОЙСТВО РРБ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА



Разработка двухфазной модели процессов **каталитического крекинга** в трубчатом реакторе непрерывного действия и **регенерации** в псевдоожиженном слое катализатора (gas-to-solid)

Учитывает:

- Тепло- и массоперенос
- Гидродинамику псевдоожиженного слоя и пневмотранспорта в реакторе и регенераторе
- Кинетику гетерогенной каталитической реакции
- Тип сырья
- Взаимосвязь параметров режима реактора и регенератора
- Расчет основных зон аппаратов
- Рецикл и его тип
- Дезактивация коксом, тяжелыми металлами и азотом

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТАДИИ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Разработка и программная реализация алгоритма расчета гидродинамики процесса

Назначение:

- определение режима движения реакционной смеси в регенераторе
- прогноз характеристик кипящего слоя (порозность, высота) в зависимости от рабочих параметров
- определение параметров стабилизации кипящего слоя

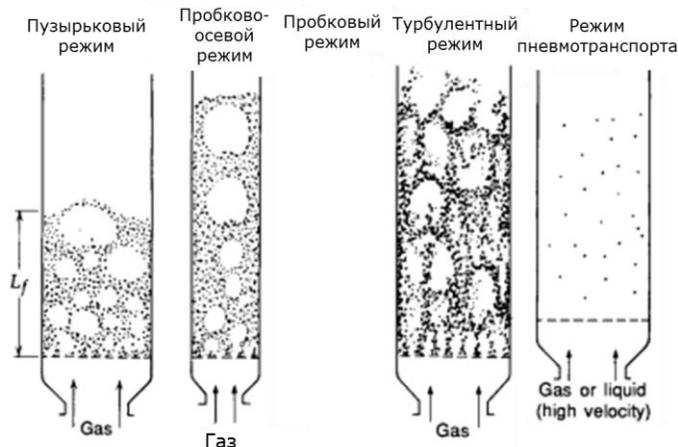
Учитывает:

- Технологические параметры работы регенератора
- характеристики катализатора
- конструкционные особенности регенератора (воздухораспределительная решетка, геометрия аппарата)

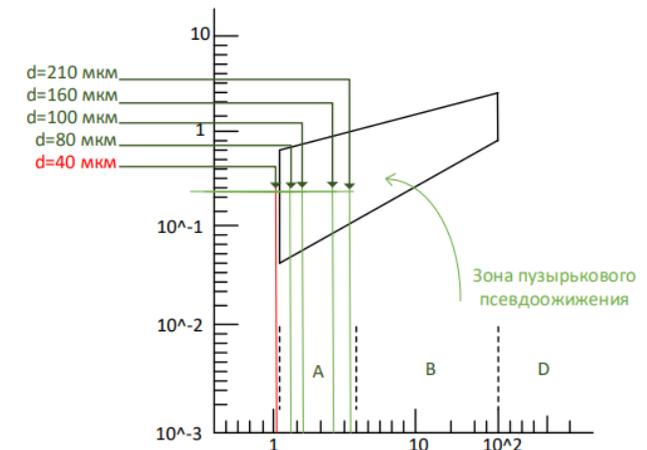
$$d_p^* = d_p \cdot \left[\frac{\rho_g \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\mu^2} \right]^{\frac{1}{3}} = Ar^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{3}{4} \cdot C_D \cdot Re_p^2 \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$u^* = u \cdot \left[\frac{\rho_g^2}{\mu \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g} \right]^{\frac{1}{3}} = \frac{Re_p}{Ar^{\frac{1}{3}}} = \left(\frac{4}{3} \cdot \frac{Re_p}{C_D} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$u_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{0,591}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1}$$



Общая схема режима потока для всего диапазона процессов контактирования газа с твердым веществом *С, А, В и D относятся к классификации твердых веществ по Гелдарту; адаптировано по Grace, но также включает информацию от van Deemter, Хорио и др. и Катипович и др. , d^* - безразмерный размер частиц; u^* - безразмерная скорость газа



МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТАДИИ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Параметры псевдооживления:

$$\begin{aligned} (L - L_{mf})/L_{mf} &= (u - u_{mf}) / (0,711 \cdot (g \cdot d_b)^{1/2}) \\ 1 - \varepsilon &= \frac{L_{mf}}{L} \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \end{aligned}$$

Диаметр пузырьков :

$$\tilde{D}_B = 1,4 \cdot p_p \cdot d_p \cdot \left(\frac{u}{u_{mf}} \right) \cdot \frac{L_{mf}}{2} + D_0$$

$$D_0 = \left(\frac{6 \cdot G}{\pi} \right)^{0,4} / g^{0,2}$$

Скорость подъема пузырьков:

$$u_{br} = 0,711 \cdot (g \cdot d_b)^{1/2}$$

Скорость начала псевдооживления:

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g \cdot \varepsilon_{mf}^3 \cdot \phi_s^2}{150 \cdot \mu \cdot (1 - \varepsilon_{mf})}$$

Скорость витания:

$$u_t = \left[\frac{4 \cdot d_p \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{3 \cdot \rho_g \cdot C_D} \right]^{1/2}$$

Скорость начала псевдооживления	Скорость уноса частиц катализатора	Скорость подъема пузырьков	Порозность неподвижного слоя
0,0027 м/с	0,24 м/с	0,64 м/с	0,38

Ar – критерий архимеда; ε_{mf} – порозность неподвижного слоя; g – ускорение свободного падения, м/с²; d_b – диаметр пузырьков в псевдооживленном слое, м; ρ_n – средняя насыпная плотность катализатора, кг/м³; ρ_k – кажущаяся плотность катализатора, кг/м³; ρ_a – истинная плотность катализатора, кг/м³; μ – динамическая вязкость дымового газа, Па·с.

L_{mf} – Высота неподвижного слоя, м; L – высота кипящего слоя, м; u – рабочая скорость воздуха в регенераторе, м/с; u_{mf} – скорость начала псевдооживления, м/с; ε_{mf} – порозность неподвижного слоя; ε – порозность кипящего слоя; d_b – диаметр пузырька в псевдооживленном слое, м;

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТАДИИ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Назначение:

- прогноз содержания остаточного кокса на катализаторе
- состава дымовых газов
- Прогноз температуры и активности регенерированного катализатора

Масса катализатора

Расход свежего катализатора

Насыпная плотность

Истинная плотность

Средний размер частиц

Удельная поверхность

Теплоемкость катализатора

Объем пор

Двухфазная пузырьковая модель реактора с псевдооживленным слоем

Плотная фаза

$$\left. \begin{aligned} (1 - \delta)u_{mf} \frac{dC_i^e}{dh} &= \pm \sum_{j=1}^m (1 - \delta)(1 - \varepsilon_{mf})r_j - \delta K_{be}(C_i^b - C_i^e) \\ \text{upr}_p \frac{dT}{dh} &= -\alpha S_p(T_p - T_g) + \sum -\Delta H \cdot r_i, \end{aligned} \right\}$$

Пузырьковая фаза

$$\left. \begin{aligned} \delta u_b^* \frac{dC_i^b}{dh} &= \pm \sum_{j=1}^k \delta r_{bj} + \delta K_{be}(C_i^b - C_i^e) \\ u_0 c_p \frac{dT}{dh} &= \alpha S_p(T_p - T_g) \sum -\Delta H \cdot r_{CO \rightarrow CO_2} \end{aligned} \right\}$$

C_i^b – концентрация компонента i в газовом пузыре, моль/м³; C_i^e – концентрация компонента i в плотной фазе, моль/м³; δ – доля пузырей в слое; h – высота псевдооживленного слоя, м; r_i – скорость реакции, моль/м³/с; u_{mf} – минимальная скорость псевдооживления, м/с; ε_{mf} – доля пустот в слое при начальных условиях; K_{be} – коэффициент массопереноса между пузырем и плотной фазой, отнесенный к объему пузыря, с⁻¹; u_b^* – скорость подъема пузырькового газа, м/с, u_p , u_r – скорость и теплоемкость катализатора Дж/кг/К, коэффициент теплопереноса, Вт/м²/К, S_p – площадь внешней поверхности катализатора (сферический), м⁻¹, T – температура, К, dH – тепловой эффект реакции, кДж/моль, u_0 – рабочая скорость газа.

ИЗМЕНЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ В АППАРАТЕ

Ркон.

Уравнение Бернулли для потока газа:

$$\frac{P_1^2 - P_2^2}{2 * Z * R_{\Gamma} * T} = \frac{\lambda * 16 * G^2 * L}{2 * \pi^2 * d^5} \quad (1)$$

G – массовый расход

λ – коэффициент трения

$R_{\Gamma} = \frac{R}{M_{\Gamma}}$ – газовая постоянная для данного газа

Потери напора в псевдооживленном слое:

$$\Delta P = H \rho_0 \quad (2)$$

H – высота слоя

ρ_0 – плотность насыпного материала

Потери напора на местные сопротивления:

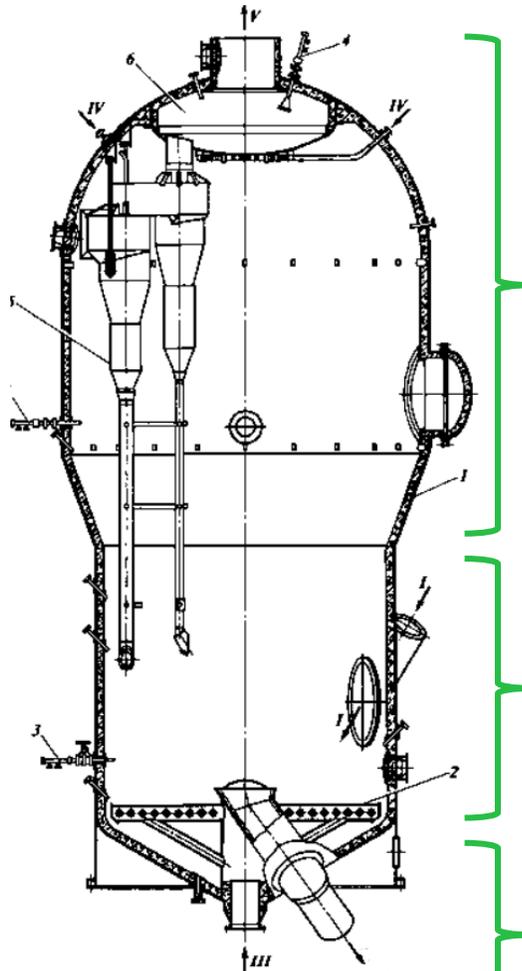
$$\Delta P_{\text{м.с.}} = \xi \frac{\omega^2 * \rho}{2} \quad (3)$$

ξ – коэффициент местного сопротивления

ω – скорость движения потока

Этапы:

- Расчет потерь давления при совместном движении потока газа и частиц катализатора крекинга (1), потери давления в циклонах. Расчет давления в сборной камере
- Расчет потери напора на распределительной решетке, потери давления в псевдооживленном слое (2), потери напора при увеличении диаметра аппарата (3).
- Изменение давления при движении потока газа по трубе от насоса, создающего поток, до решетки регенератора КК. Расчет по формуле 1



Регенератор

Рнач.

РАСЧЕТ ЦИКЛОНОВ

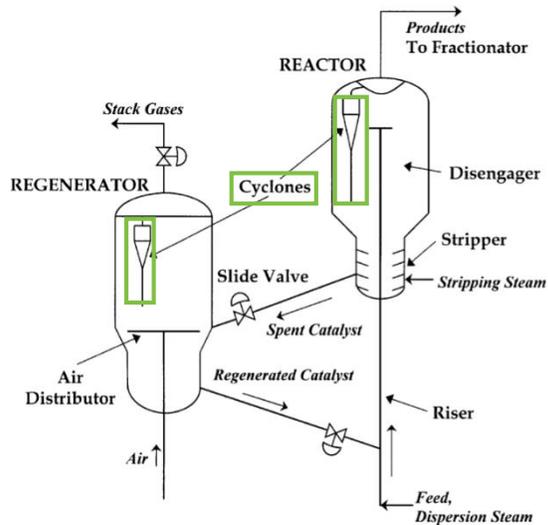
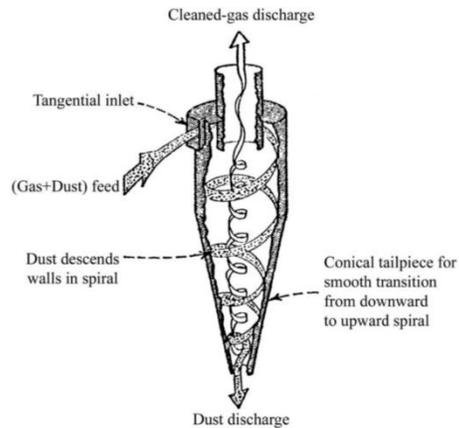


Схема расположения циклонов реакторно-регенераторного блока КК



Циклон регенератора каталитического крекинга

Степень очистки циклонов	$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{1,04\delta^{3,9}}{0,002Re_0^5 - 0,0102Re_0^3\delta^{1,3} + 0,416Re_0^{0,58}\delta^{3,15}}\right)$
--------------------------	--

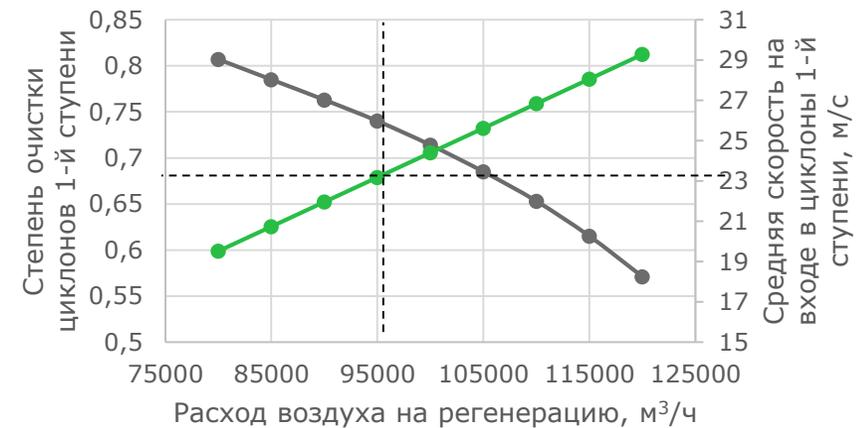
Накопление катализатора в циклонах	$F_c = \eta v_c \rho_c \varepsilon_{cF} A_{ci} N$
------------------------------------	---

Скорость накопления катализатора в циклонах	$\omega_c = \frac{\rho_{cb} N}{A_c} \left(\frac{F_c}{k_v N}\right)$
---	---

Перепад давления на циклонах	$\Delta P = \frac{1}{2} \rho_g \zeta v_g$
------------------------------	---

$\zeta = \left(1 + \frac{C_i}{\rho_g}\right) \left(1 - \frac{2k_i \tilde{b}}{1 + 1,33\tilde{b} - \tilde{d}_r}\right) + 1,11f K_A \tilde{F}_s \tilde{V}_{\theta w} \tilde{d}_r^{-1,5n} + \frac{\tilde{V}_{\theta w}^2}{(\tilde{r}_c \tilde{d}_r)^n} + \frac{1}{K_A^2 (\tilde{d}_r^2 - \tilde{r}_c^2)^2}$

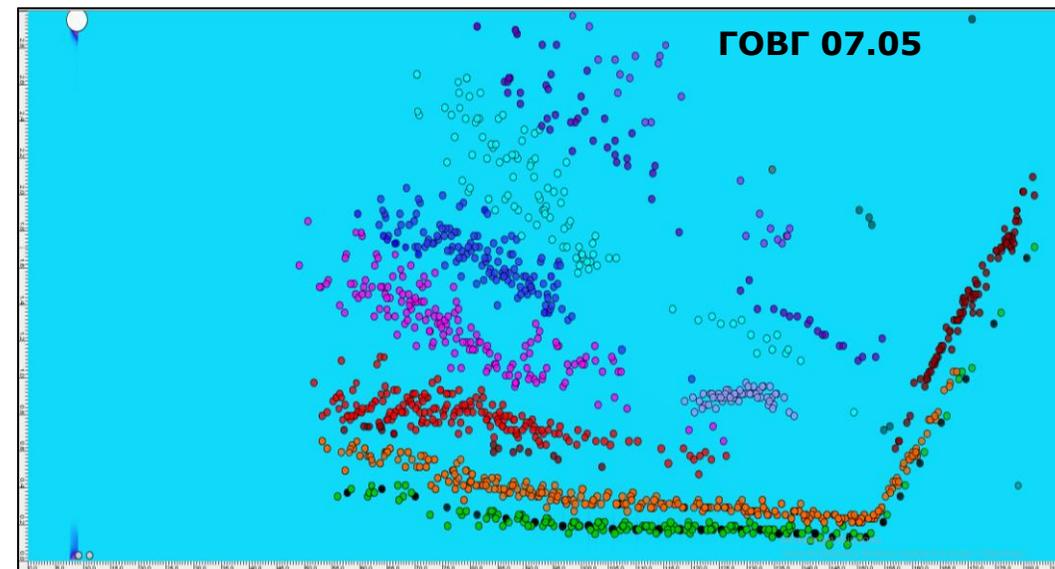
δ – безразмерное соотношение радиуса частиц в циклоне к радиусу выходного отверстия циклона; Re_0 – число Рейнольдса; v_c – интерстициальная скорость катализатора, м/с; ε_{cF} – объемная доля катализатора в свободном пространстве; A_{ci} – площадь поперечного сечения входного отверстия каждого циклона регенератора; ρ_{cb} – насыпная плотность катализатора, кг/м³; A_c – площадь поперечного сечения каждой наклонной ножки циклона реактора, м²; ζ – безразмерный параметр потери давления; (\sim) – безразмерная переменная; k_i – поправочный коэффициент потерь при расширении; K_A – соотношение площади входного отверстия; $\tilde{V}_{\theta w}$ – безразмерная тангенциальная скорость на стенке циклона; C_i – концентрации катализаторной пыли в дымовом газе, кг/м³



МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОРА

- не указан (по умолчанию),
- **гидроочищенный вакуумный газойль,**
- негидроочищенное,
- деасфальтизат,
- экстракт,
- гач дистиллятный,
- гач остаточный,

- остаток гидрокрекинга,
- лёгкий газойль коксования,
- тяжелый газойль коксования,
- дистиллят масляный маловязкий,
- дистиллят масляный средневязкий,
- дистиллят масляный вязкий.



Фракционный состав,
плотность, вязкость
молекулярная масса

Доля псевдокомпонентов
их свойства

Данные GC*GC

Расчет материального
потока

Дополнительная
характеризация сырья

Расчет компонентного
состава сырья

Расчет lump-
компонентов

- Содержание серы
- Содержание азота
- Анилиновая точка
- Показатель преломления и др

32 компонента

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОРА

РАЗГОННЫЙ УЧАСТОК

Назначение:

Расчёт температуры, давления, объема паров на входе в зону испарения

Допущения:

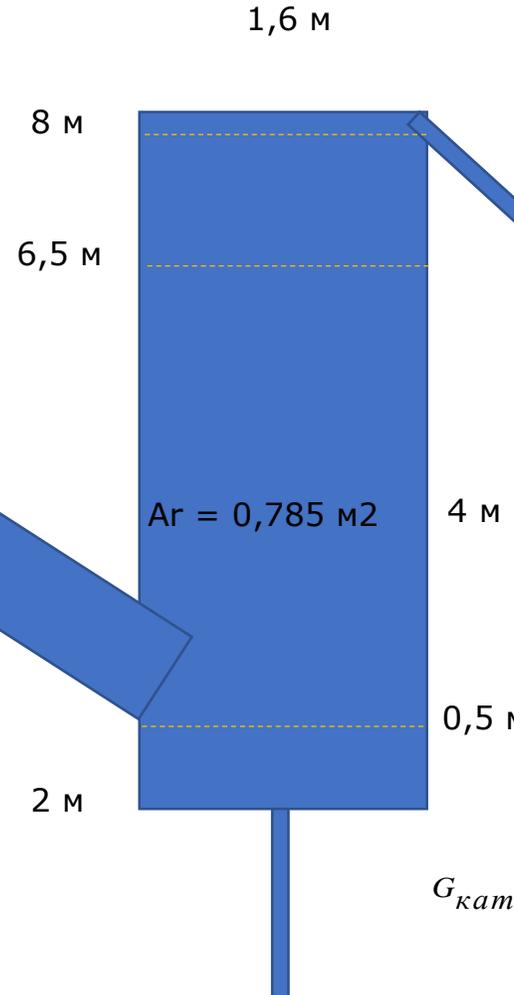
- Коэффициент теплоотдачи от катализатора к водяному пару и парам сырья равны
- Адиабатические условия.

Исходные данные:

- Температура, расход и давление водяного пара,
- Температура и расход катализатора
- Геометрические размеры разгонного участка
- Размер капли и катализатора

Результаты:

- Температура теплового равновесия сырья и водяного пара
- Линейная скорость катализатора
- Давление в разгонном участке (высота 6,5)



Уравнение Бернулли для потока газа:

$$\frac{P_1^2 - P_2^2}{2 * z * R_T * T} = \frac{\lambda * 16 * G^2 * L}{2 * \pi^2 * d^5}$$

Этапы:

- Расчет коэффициента теплоотдачи частиц со средой (водяным паром)
- Расчет температуры теплового равновесия водяного пара и катализатора,
- Расчет условного времени и высота зоны интенсивного теплообмена
- Расчет скорости движения частиц
- Расчет потери напора на отм 6,5 м

$$T_{н.р.} = \frac{(G_{кат} c_{кат} T_{кат} - G_{кат} c_{кат} + G_c c_c T_c)}{(G_c c_c + G_{кат} c_{кат})}$$

$$G_{кат} c_{кат} (T_{кат} - (T_p + 1)) = \alpha(3 / (r\rho)) G_{кат} \Delta T_{cp} \tau (1 / 3600)$$

$$h = \frac{100 * G_{кат}}{3600 \rho_n 0,785 D^2} \tau$$

Время интенсивного теплообмена = 0,003 с

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОРА

■ ЗОНА СМЕШЕНИЯ СЫРЬЯ И КАТАЛИЗАТОРА

Назначение:

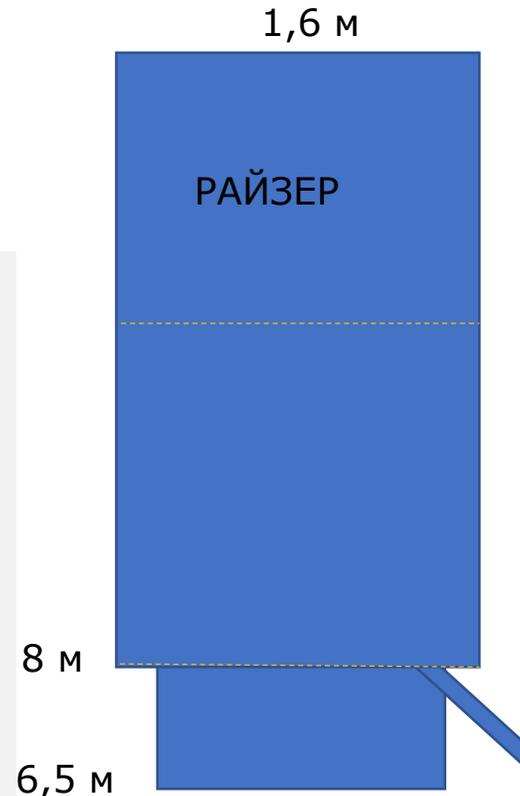
Расчёт температуры, давления и скорости пара и катализатора, выходящих из секции испарения (на входе в райзер).

Допущения:

- Мгновенное испарение сырья при контакте с горячим катализатором при подаче через форсунки
- Квазистационарная модель
- Пар после испарения находится в состоянии насыщения
- Адиабатические условия.

Исходные данные:

- температура сырья,
- характеристики сырья,
- температура катализатора и давление.
- При моделировании секции испарения сырья учитываются объемное расширение и изменение температуры, вызванные испарением жидкого сырья.



- Расчет констант в уравнении Антуана с учетом свойств сырья
- Расчет температуры газовой фазы
- Расчет давления

$$T_{\text{кат,исп}} = T_{\text{кат,рег}} - \frac{F_c}{F_{\text{кат}} \cdot C_{\text{кат}}} \left[C_{pc} (T_{\text{газ,исп}} - T_c) + \frac{F_{\text{пар,распыл}} \cdot C_{p\text{пар}}}{F_c} (T_{\text{газ,исп}} - T_{\text{пар,распыл}}) + \Delta H_{c,\text{исп}} \right]$$

$$T_{\text{газ,исп}} = \frac{B_c}{A_c - \log(P_{\text{исп}} \cdot y_{c,\text{исп}})} - C_c,$$

Время испарения 0,1 с (3% от времени пребывания)

Ali, H., & Rohani, S. (1997). Dynamic modeling and simulation of a riser-type fluid catalytic cracking unit. *Chemical Engineering Technology*, 20, 118.

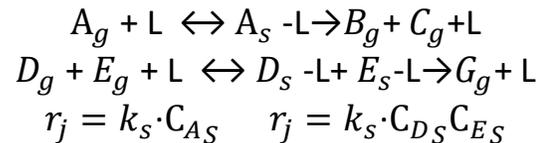
Ali, H., Rohani, S., & Corriou, J. P. (1997). Modeling and control of a riser type fluid catalytic cracking (FCC) unit. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part A*, 75, 41.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОРА

РАЙЗЕР

Назначение:

Расчет концентраций компонентов, перепада давления и температуры по высоте лифт-реактора



Для расчета поверхностной концентрации i -го компонента в условиях адсорбционно-десорбционного равновесия при протекании мономолекулярной реакции, величина доли занятой поверхности определена с учетом полной концентрации свободных кислотных центров (C_{0s} (моль/м²)).

$$\begin{aligned}k_{\text{адс}} \cdot C_{A_g} \cdot \theta_L &= k_{\text{дес}} \cdot \theta_{A-L} \quad \theta_L = \frac{\theta_{A-L}}{C_A \cdot K_{\text{адс}}} \\ \theta_{A-L} &= \frac{K_{\text{адс}} \cdot C_{A_g}}{1 + C_{A_g} \cdot K_{\text{адс}}} \quad C_{0s} \cdot \theta_{A-L} = \frac{K_{\text{адс}} \cdot C_A}{1 + C_A \cdot K_{\text{адс}}} \cdot C_{0s}\end{aligned}$$

33 компонента

62 реакции

ДЕСОРБЦИОННО-ОТСТОЙНАЯ ЗОНА

Назначение:

Расчет содержания кокса на катализаторе после отпарки (входной величины в регенератор), количество удержанной газовой фазы, температуры и давления в отстойной зоне.

Результаты:

- Температура в отстойной зоне
- Содержание кокса на катализаторе
- Давление в реакторе (оценка поддержания перепада давления)

Накопленные катализатор и газовая фаза

Температура в реакторе

Содержание кокса после отпарки

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОРА

$$\begin{cases} \varepsilon q_g \frac{dC_{g_i}}{dl} = k_g a_s A_r \rho_s (C_{s_i} - C_{g_i}) \\ \varepsilon q_g \rho_g C_p \frac{dT_g}{dl} = A_r h_{eff} a_v (T_s - T_g) \end{cases}$$

$$\begin{cases} (1 - \varepsilon) q_s \frac{dC_{s_i}}{dl} = -k_g a_s A_r \rho_s (C_{s_i} - C_{g_i}) \pm A_r a_s \rho_s \sum_{j=1}^n (\eta_j \cdot \psi_{c,M,N,A} \cdot r_j) \\ (1 - \varepsilon) q_s \rho_s C_p \frac{dT_s}{dl} = A_r h_{eff} a_v (T_g - T_s) \pm A_r a_s \rho_s \sum_{j=1}^n (\Delta H_r \cdot \eta_j \cdot \psi_{c,M,N,A} \cdot r_j) \end{cases}$$

ε – порозность слоя в аппарате q – объемный расход, м³/с; C – концентрация в газе и на границе раздела фаз, моль/м³, l – длина лифт-реактора, м, k_g – коэффициент массопереноса, м/с, a_s – удельная поверхность катализатора, м²/кг, ρ – плотность, кг/м³, T – температура, К, C_p – теплоемкость, кДж/кгК, A_r – площадь поперечного сечения реактора, a_v – отношение площади внешней поверхности частицы к объему частицы катализатора, r_i – скорость гетерогенной реакции, моль/м²с, $\psi_{c,M,N,A}$ – функции, учитывающие дезактивацию катализатора коксом, металлами, азотом, сорбции тяжелых ароматических углеводородов, η_j – фактор эффективности использования внутренней поверхности катализатора, h_{eff} – межфазный коэффициент теплопереноса, $\frac{\text{кДж}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}}$, ΔH_r – тепловой эффект химической реакции

Допущения:

1. Поверхность катализатора однородна, устанавливается адсорбционно-десорбционное равновесие, отсутствует градиент температуры в грануле катализатора;
2. Внешнекинетический режим, когда лимитирующей стадией является реакция на внешней поверхности;
3. Химические превращения протекают по формализованному механизму, образование продуктов проходит в результате элементарных реакций между адсорбированными частицами;
4. В газовой фазе реакции не протекают, за исключением реакции дожига CO в CO₂ в регенераторе;
5. Теплообмен с окружающей средой отсутствует;
6. Односторонний массоперенос продуктов реакции в газовую фазу.

Масса катализатора

Расход свежего катализатора

Насыпная плотность

Истинная плотность

Средний размер частиц

Удельная поверхность

Теплоемкость катализатора

Объем пор

Активность

Общее число кислотных центров

Содержание никеля

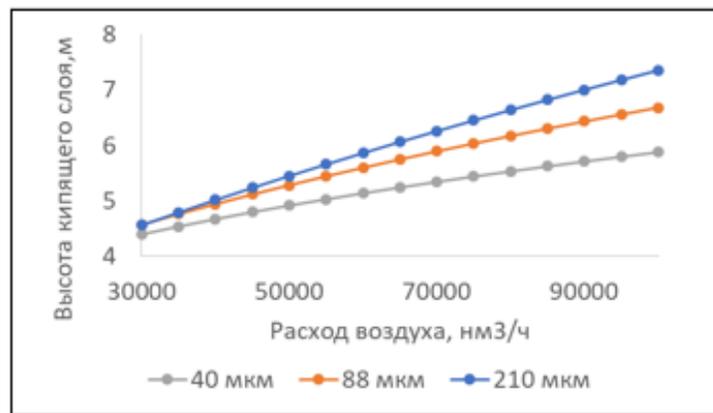
Содержание ванадия

Добавка цеолита ZSM-5

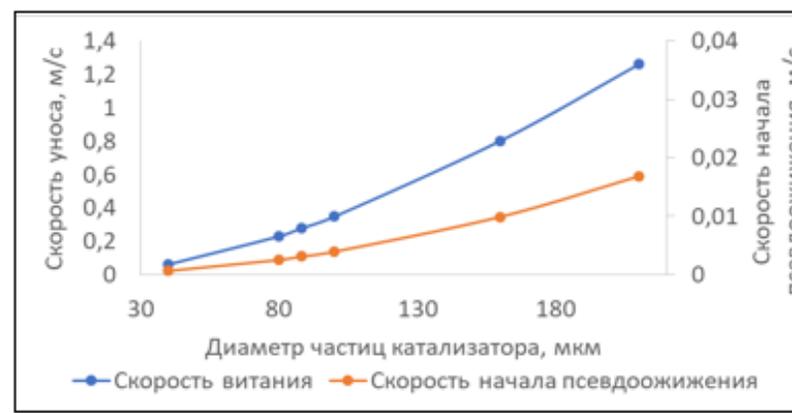
ПРОГНОЗ. РЕГЕНЕРАЦИЯ

- Увеличение расхода воздуха до 100 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$ приводит к росту рабочей скорости до 0,386 м/с, в связи с чем, наблюдается разрушение кипящего слоя в регенераторе для частиц катализатора размером 40 – 160 мкм.
- Установлено, что для стабилизации кипящего слоя в регенераторе частиц размером 80 и 100 мкм, расход воздуха не должен превышать 60 и 90 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$.

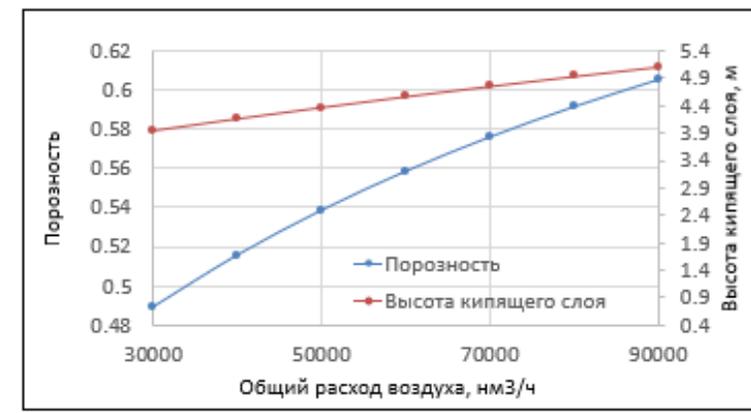
Гидродинамика



Зависимость высоты кипящего слоя от общего расхода воздуха для частиц разного размера

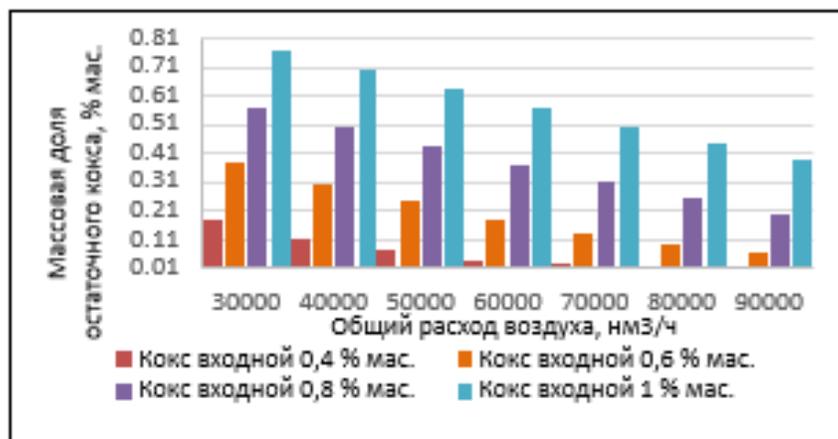


Зависимость скоростей уноса и начала псевдоожижения от размера частиц

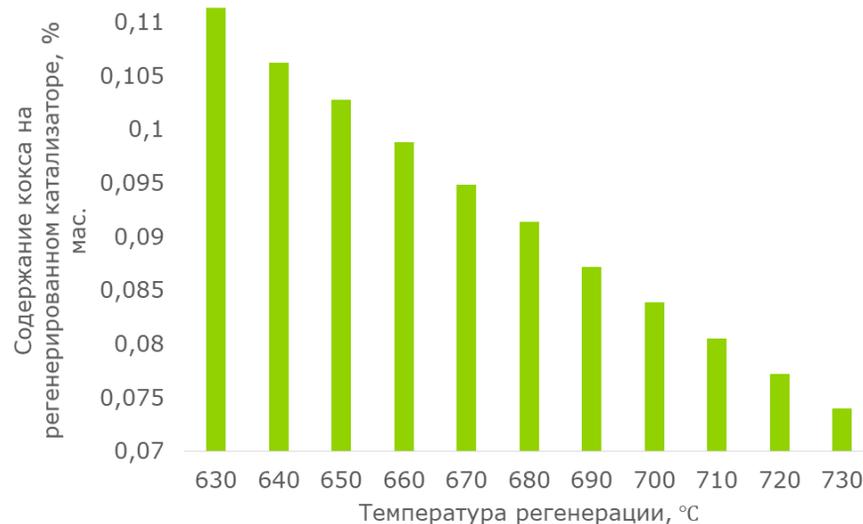


Зависимость высоты кипящего слоя и порозности от общего расхода воздуха для частиц одного размера

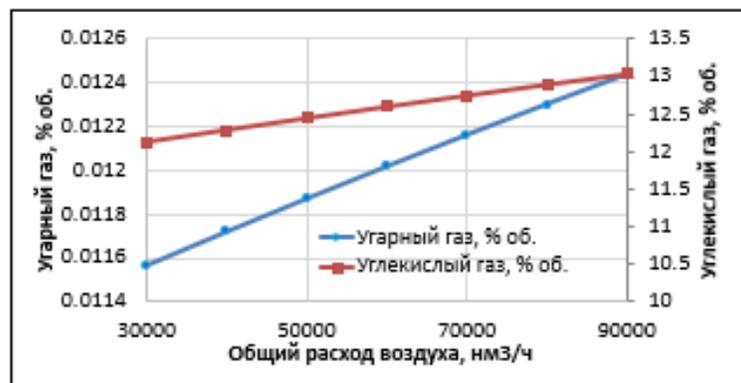
ПРОГНОЗ. РЕГЕНЕРАЦИЯ



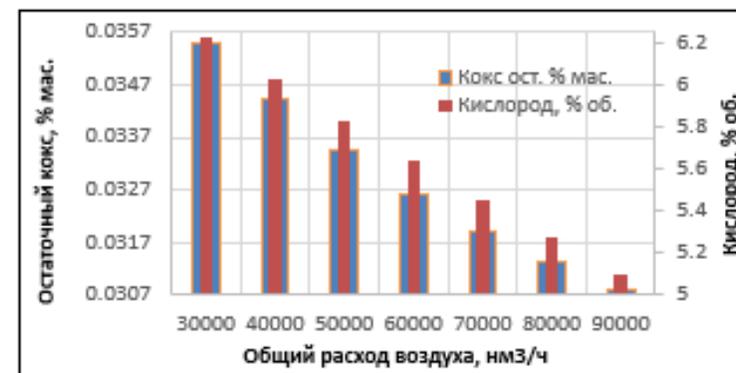
Влияние количества воздуха на степень регенерации при различных содержаниях кокса на входе в аппарат



Остаточный кокс и дымовые газы

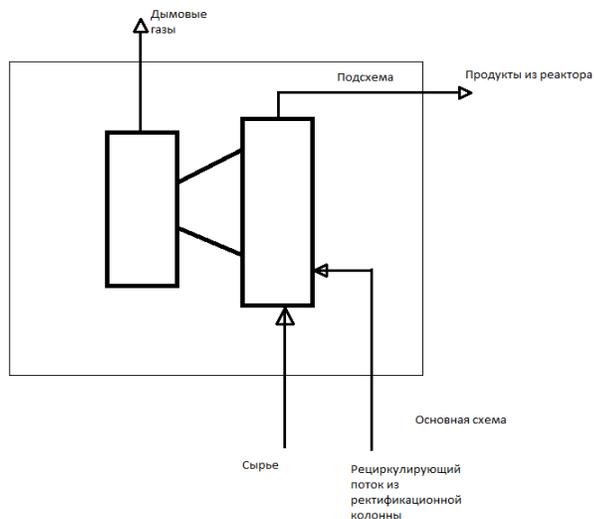


Зависимость содержания газов регенерации от общего расхода воздуха

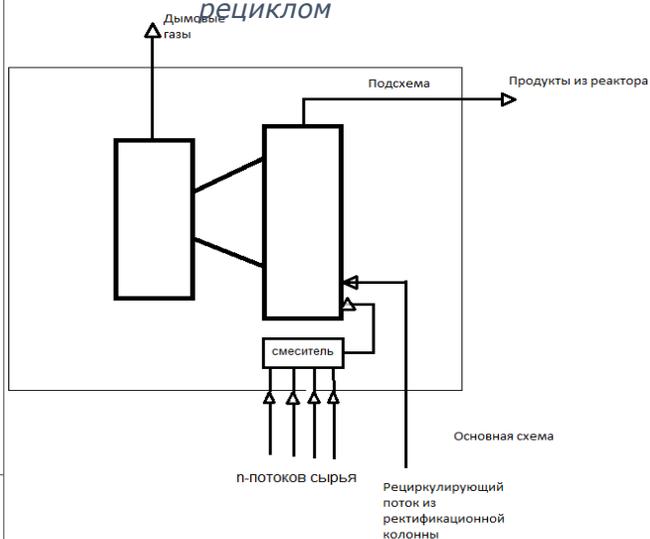


Зависимость содержания остаточного кокса и кислорода после регенерации от общего расхода воздуха

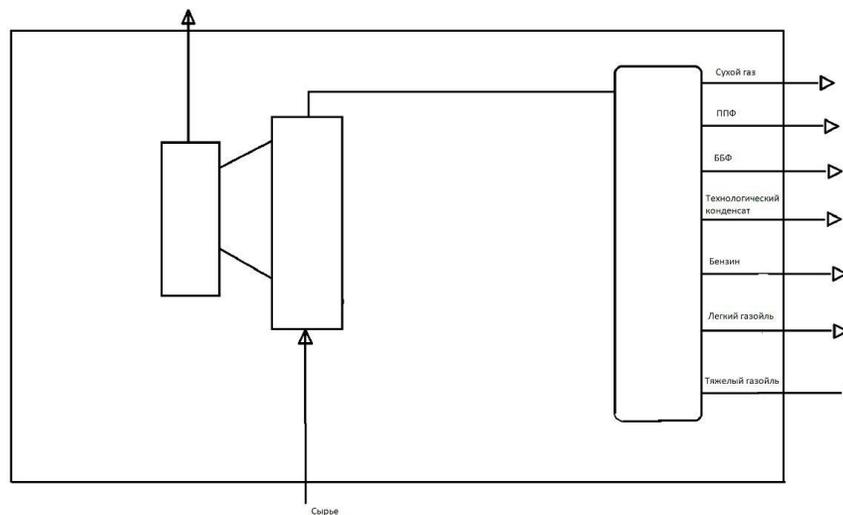
МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОРА



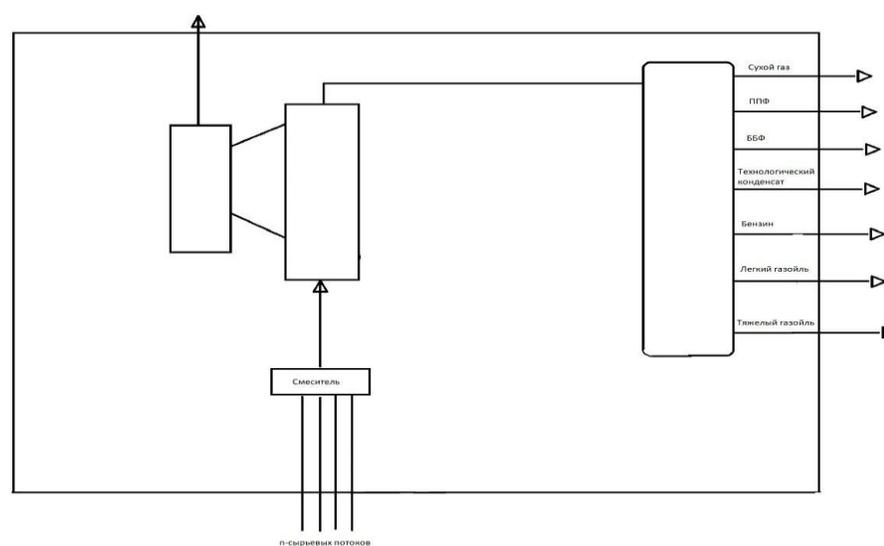
Подсхема РРБ базовый с внешним рециклом



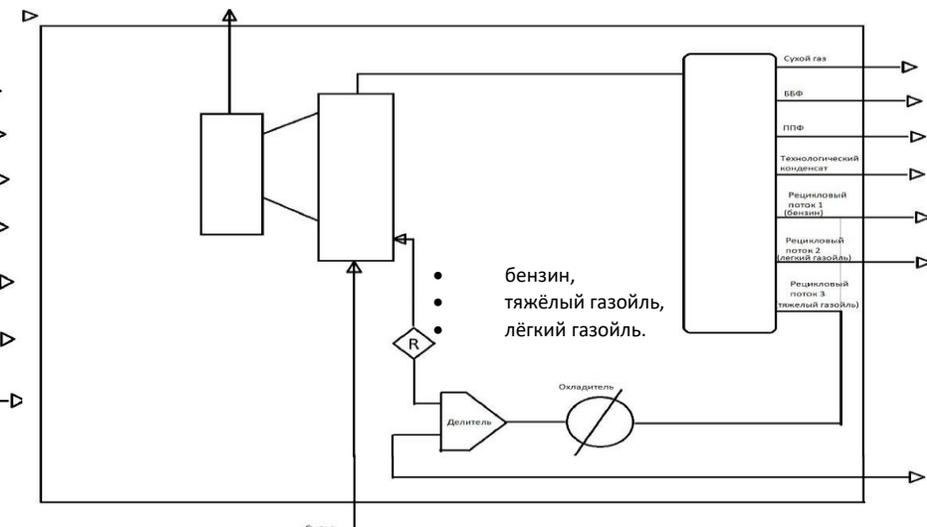
Подсхема РРБ+смеситель с внешним рециклом



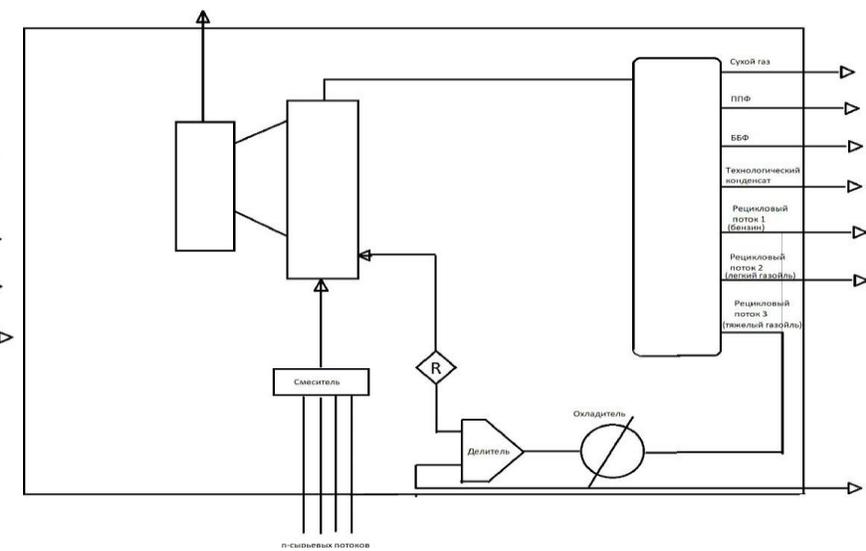
Подсхема РРБ+фракционер



Подсхема РРБ+смеситель+фракционер

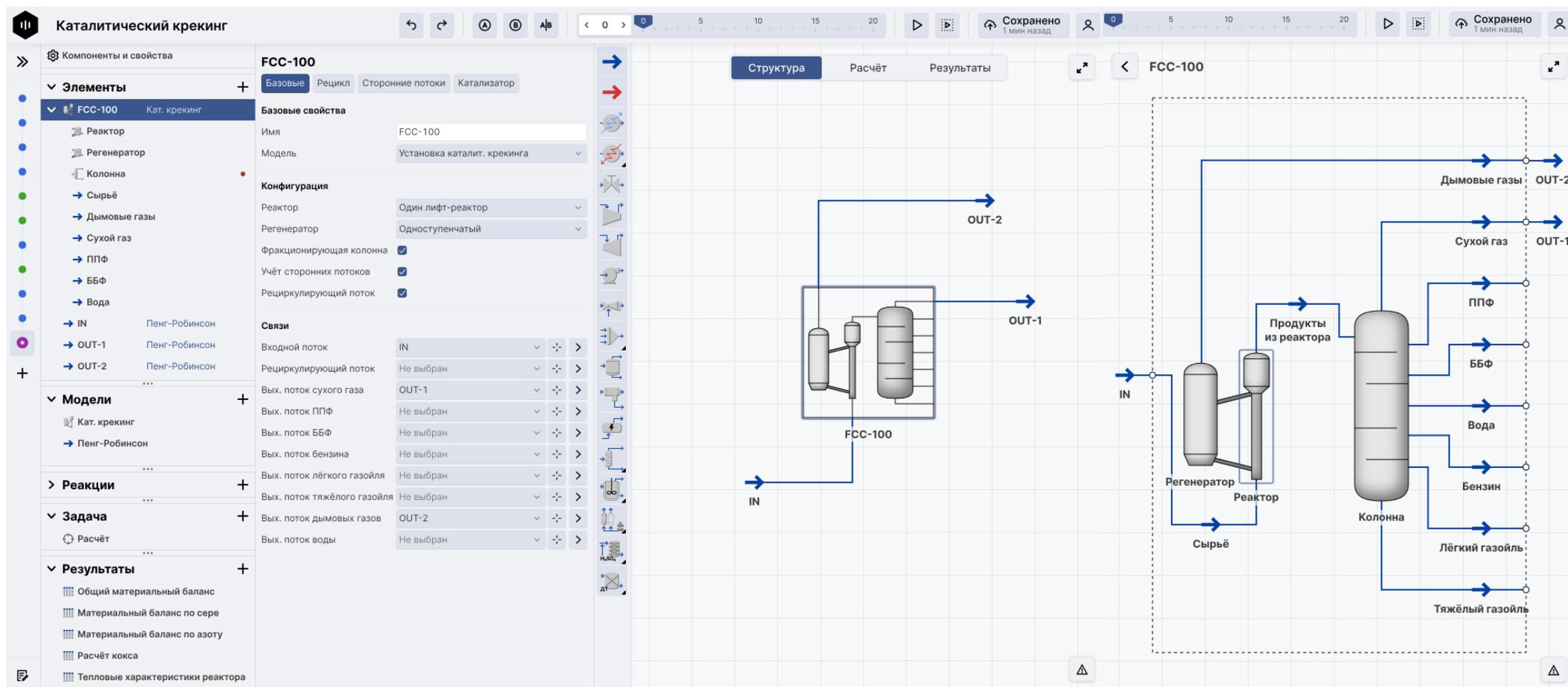


Подсхема РРБ с рециклом+охладитель+делитель



Подсхема РРБ с рециклом+смеситель+охладитель+делитель

ПРОЕКТ МОДЕЛИ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОРА





ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



ИНЖЕНЕРНАЯ
ШКОЛА ПРИРОДНЫХ
РЕСУРСОВ

ЗАДАНИЕ

ДОКЛАДЧИК:
К.Т.Н., ДОЦЕНТ ОХИ ИШПР НИ ТПУ
ГАЛИНА ЮРЬЕВНА НАЗАРОВА

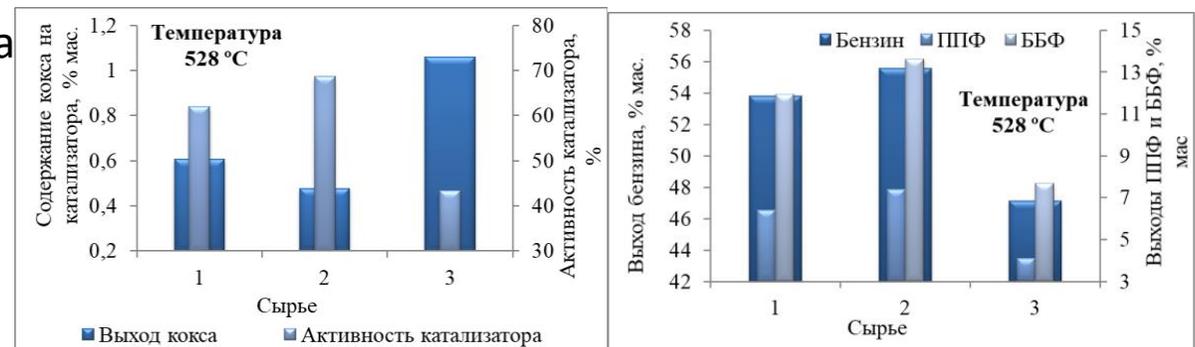
ОКТАБРЬ 2024

1. Влияние типа сырья при постоянной температуре крекинга

Фиксируемые параметры

- Температура крекинга
- Выход бензина
- Выход кокса
- Содержание кокса на катализаторе
- Активность

Дата:	01.01.2021		
	ВГ+ГД	ВГ+Э	ВГ+ДА
Насыщенные углеводороды, % мас.	78	57,7	54,2
Ароматические углеводороды, % мас.	18	36,4	38,4
Смолы, % мас.	4	5,8	7,4
Плотность при 15 °С, кг/м ³	887	890	893,1



2. Влияние расхода шлама

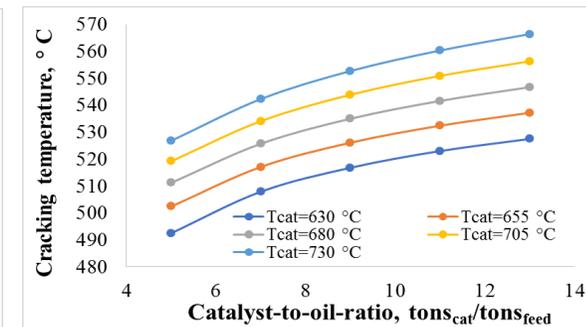
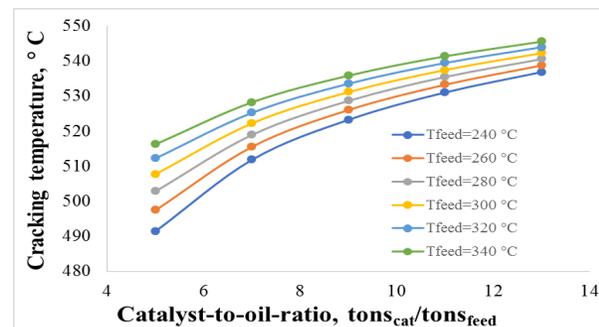
Фиксируемые параметры

- Температура крекинга
- Выход продуктов
- Выход кокса
- Содержание кокса на катализаторе
- Активность

Дата:	01.01.2021				
Расход шлама, мЗ/ч	0	5	10	15	20
Выход кокса, % мас.					
Выход бензина, % мас.					

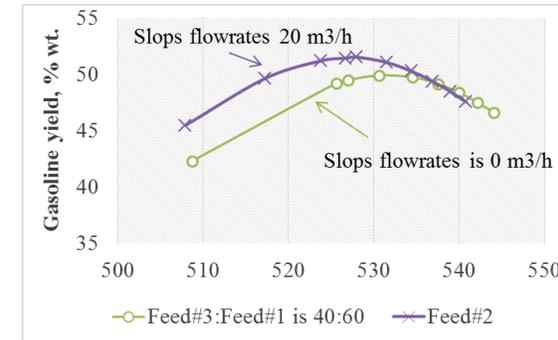
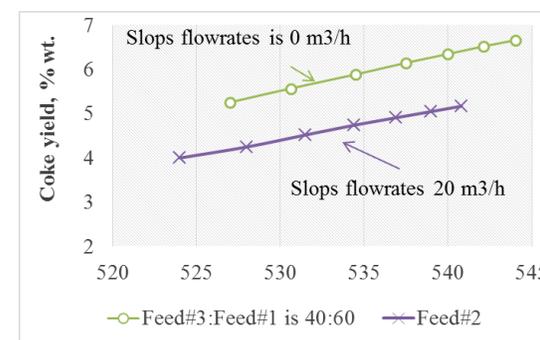
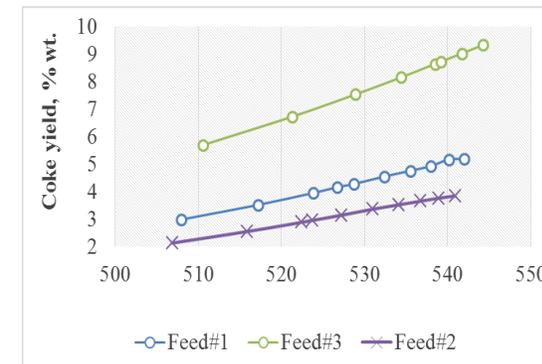
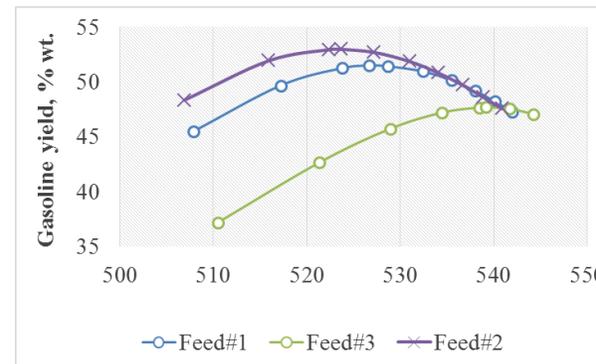
3. Влияние температуры регенерированного катализатора и температуры сырья (630-730 и 240-340С) и кратности циркуляции катализатора (4-10 тнкат/тнсырья)

- Температура крекинга
- Выход продуктов
- Выход кокса
- Содержание кокса на катализатор
- Активность



4. Влияние T крекинга на выход бензина и кокса при переработке разного сырья (изменяя кратность циркуляции катализатора тнкат/тн сырья)

5. Предложения по организации режима (количество кокса не должно превышать 358,24 тонн в сутки)



Остаток времени копирования: 0:00

Результаты расчета

Панель: Расчет Эксперимент Сохранение в файл Список реакций Материальный баланс Диагностика Помощь

станок КТ-1/1

КОДНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

Дата отбора: 01.01.2021

Истинный состав сырья

Компонент	% мас.
Парафины	78
Ароматика	18
Железа ароматика	0
Смолистые вещества	0
Сера	4
Азот	0

Акционный состав сырья

Компонент	град. С
Парафины	288,5
Ароматика	353
Железа ароматика	420,5
Смолистые вещества	494
Сера	515
Азот	540

Пересчитать фр. состав в груп.

Температура катализатора: 662,51
Соотношение катализатор:сырье: 7,4539
Активность: 0,037

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

ПРОДУКТЫ C200+C300

Компонент	% мас.
Парафины VM	5,89
Парафины CM	2,47
Изопарафины	19,67
Олефины	12,92
Газ	21,84
Нафты	5,59
МАУ	10,74
Нафты VM	4,34
Ароматика	10,4
Смоли	0,95
Кокс	5,19

ПРОДУКТЫ C300

Компонент	% мас.
Парафины VM	4,62
Парафины CM	8,16
Изопарафины	17,03
Олефины	70,18

Сухой газ

Компонент	т/с	% на сырье
Сухой газ	137,49	3,39
ПДФ	242,76	5,98
ББФ	506,54	12,47
Стабильный бензин	2087,31	51,4
Расход фракции 195-340 C	675,31	16,63
Расход фракции >340 C	201,12	4,95
Кокс	210,66	5,19

Температура начала реакции, гр.С: 832,9
Время контакта, с: 4,26
Скорость в зоне ускорения, м/с: 3,19
Температура процесса (расчет), гр.С: 530,3

Содержание кокса на катализаторе, % мас: 0,696
Активность закопанного катализатора, %: 0,578

- Сформировать отчет о выполнении лабораторной работы
- В отчете указать:
 - цель работы,
 - полученные результаты по влиянию состава сырья и параметров режима
 - выводы по влиянию параметров процесса и состава сырья на выходы продуктов, кокса и активность катализатора
 - рекомендуемые параметры технологического режима с обоснованием
- Результаты расчетов в файле эксель и отчет разместить в папке группы

БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ

Назарова Галина Юрьевна
ассистент ОХИ

silko@tpu.ru

2020

МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Учет дезактивации катализаторов крекинга

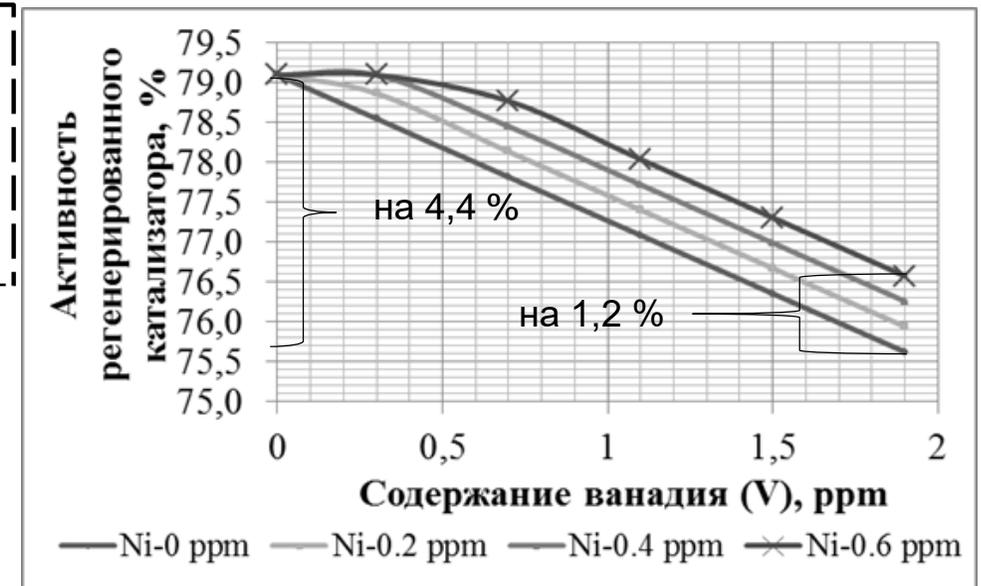
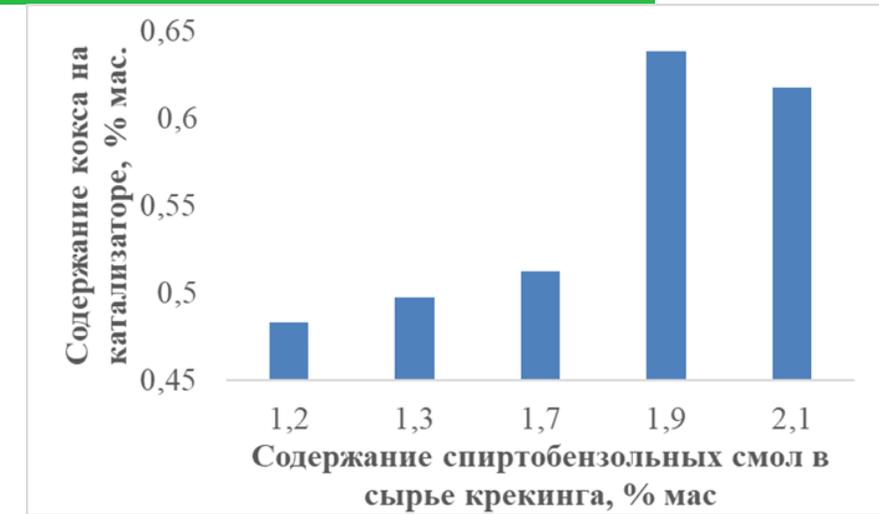
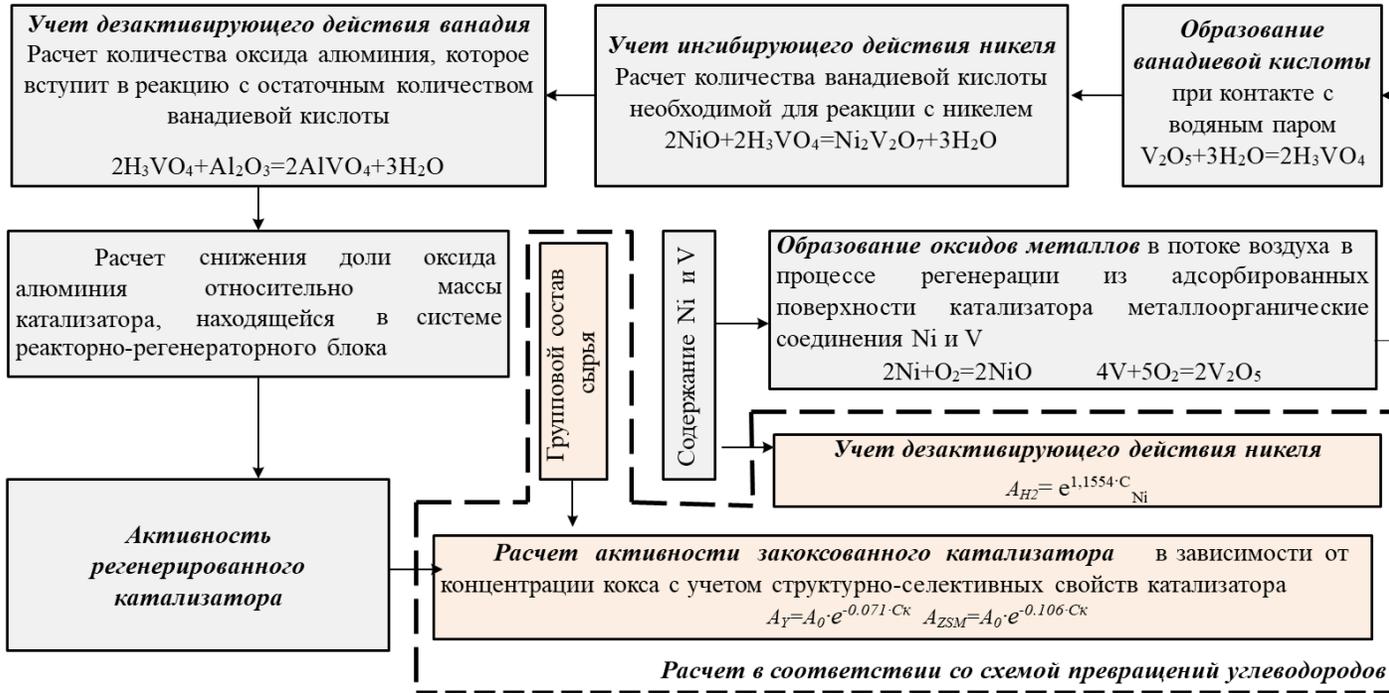


Схема учета обратимой и необратимой дезактивации катализатора

Nazarova G et.al. Fuel Proc. Tech. 2020, Vol. 200

увеличение содержания спиртобензолных смол на 0,9 % мас. способствует увеличению содержания кокса на катализаторе на 0,15 % мас. при постоянной температуре крекинга.