

**ВЛИЯНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА НА ВЫХОД
БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ И КОКСА В ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА**

Г. Ю. Назарова, Т.А. Шафран, В.И. Стебенева

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: silko@tpu.ru

**IMPACT OF THE ZEOLITE CATALYST ACTIVITY ON THE YIELD OF GASOLINE AND COKE
IN CATALYTIC CRACKING TECHNOLOGY**

G. Y. Nazarova, T.A. Shafran, V.I. Stebeneva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.N. Ivashkina

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: silko@tpu.ru

***Abstract.** The results of numerical studies to determine the catalyst activity are carry out in this paper. The activity of zeolite catalyst was determined by examining the surface occupied by the coke. The yield of gasoline fraction and coke content on the catalyst are evaluated taking into account the activity and circulation ratio of regenerated catalyst.*

Введение. В настоящее время каталитические процессы имеют широкое распространение в нефтеперерабатывающей, нефтехимической и химической промышленности [1]. В технологии каталитического крекинга основными причинами дезактивации цеолитсодержащих катализаторов являются отравление кислотных центров примесями сырья, обусловленное необратимой адсорбцией тяжелых металлов, такими как никель и ванадий, а также отложение кокса на поверхности и в порах катализатора [2]. Частично активность катализатора крекинга восстанавливается после проведения стадии окислительной регенерации, однако регенерация способствует восстановлению каталитических свойств лишь в том случае, если их изменение было обусловлено образованием на поверхности катализатора кокса.

Поэтому целесообразно оценить влияние совокупности параметров технологического режима работы реакторно-регенераторного блока и состава сырья на активность регенерированного катализатора, которая, в свою очередь, оказывает влияние на выход и качество продуктов крекинга.

Целью работы является прогнозирование выхода бензиновой фракции и содержания кокса на катализаторе в зависимости от активности и кратности циркуляции регенерированного катализатора с применением математической модели процесса каталитического крекинга.

Объект и методы исследования. Объектом исследования является установка каталитического крекинга с лифт-реактором в потоке микросферического цеолитсодержащего катализатора (ультрастабильный цеолит Y в декатионированной форме, цеолит ZSM-5 в H-форме). Содержание кокса на катализаторе до регенерации составляет 0,4–1,0 % мас., после регенерации – 0,01–0,06 % мас. Объем пор катализатора составляет не более 0,550 см³/г, насыпная плотность 700–840 кг/м³.

Исследование выполнено с применением метода математического моделирования. Математическая модель процесса каталитического крекинга с учетом функции обратимой дезактивации катализатора коксом представлена системой дифференциальных уравнений изменения концентрации реагирующих веществ по времени контакта в соответствии с формализованной схемой превращений углеводородов [3] и уравнением теплового баланса реактора идеального вытеснения со следующими начальными условиями $\tau = 0, C_i = C_{i0}, T_0 = T_{н.р.}$

Экспериментальная часть. Алгоритм расчета активности регенерированного катализатора с применением математической модели представлен на рисунке 1.

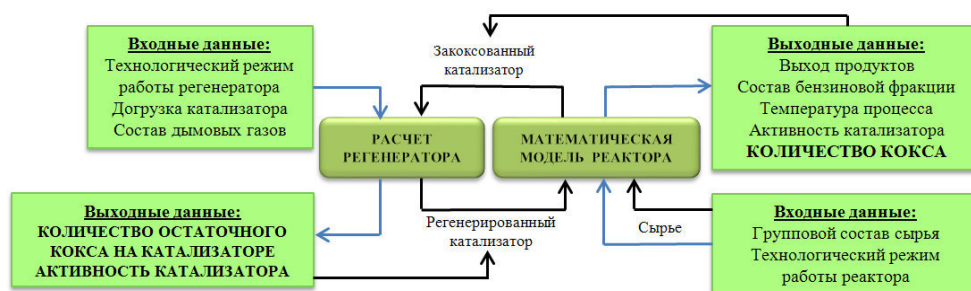


Рис. 1. Схема расчета активности регенерированного катализатора крекинга

В соответствии с рисунком 1 применение математической модели процесса обеспечивает прогнозирование выхода и качества продуктов крекинга, в том числе массу кокса, образующегося на катализаторе в лифт-реакторе.

С применением методики расчета стадии окислительной регенерации в соответствии с [4] возможно определить массу окисленного кокса и степень его аморфности (соотношение С/Н). В промышленных условиях активность регенерированного катализатора, как правило, изменяется в пределах 74–84 %. Относительную активность регенерированного катализатора в зависимости от содержания остаточного кокса на катализаторе оценивается соотношением свободной удельной поверхности к общей поверхности катализатора по формуле (1) с учетом дозагрузки свежего катализатора в систему:

$$A_0 = \left(\frac{S_{своб.}}{S_{общ.}} \cdot x_{ц.к.} + A \cdot x_{с.к.} \right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где A_0 – активность регенерированного катализатора, %, A – активность «свежего» катализатора, $S_{своб.}$ – свободная удельная поверхность катализатора, m^2/g , $S_{общ.}$ – общая удельная поверхность катализатора, m^2/g , $x_{ц.к.}$ – доля циркулирующего катализатора в системе, $x_{с.к.}$ – доля свежего катализатора.

На основании результатов расчета, активность регенерированного катализатора при текущем режиме работы установки составила 79 %. С применением математической модели процесса выполнены расчеты, направленные на прогнозирование выхода бензиновой фракции и содержания кокса на катализаторе после лифт-реактора, с учетом активности регенерированного катализатора, состава перерабатываемого сырья (соотношение насыщенных углеводородов к ароматическим 1,9) и технологического режима работы реактора. Основными параметрами технологического режима для расчета по модели являются: расход сырья на установку 378,22 $m^3/ч$, суммарный расход пара в реакционную зону лифт-реактора 1898,04 $kg/ч$, температура сырья на входе реактор 303,70 $^{\circ}C$,

температура процесса, 521,00°C, при этом кратность циркуляции катализатора изменяли в интервале 4 – 8 $\text{т}_{\text{кат}}/\text{т}_{\text{сырья}}$.

Результаты и их обсуждение. В соответствии с рисунком 2, с увеличением активности с 74 по 84 % и кратности циркуляции регенерированного катализатора с 4,0 до 6,5 $\text{т}_{\text{кат}}/\text{т}_{\text{сырья}}$ увеличивается выход бензиновой фракции с 45,6 по 59,0 % мас.

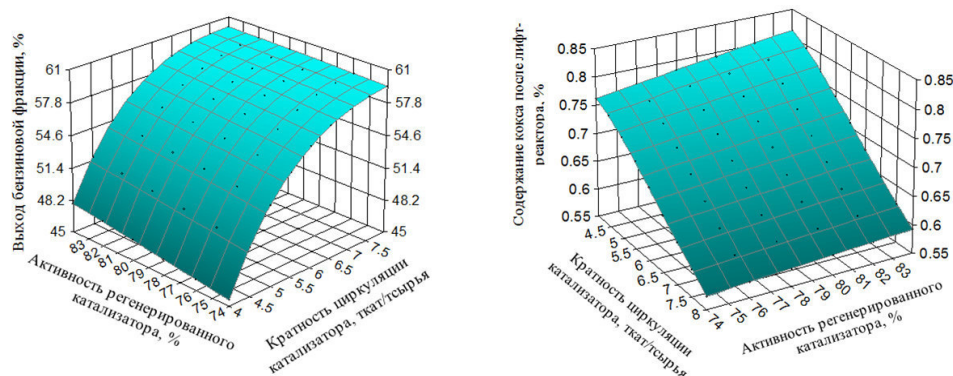


Рис. 2. Влияние активности и кратности циркуляции катализатора на выход бензиновой фракции и содержание кокса на катализаторе

Дальнейшее увеличение кратности циркуляции катализатора способствует снижению расхода бензиновой фракции с установки вследствие протекания вторичных реакций крекинга и конденсации с образованием газов и кокса при высоких температурах процесса (533–537°C). Наряду с увеличением степени конверсии сырья, увеличение расхода катализатора в реактор крекинга обеспечивает снижение содержания кокса (0,57 и 0,81 % мас.) на катализаторе с после лифт-реактора, что необходимо учитывать при оптимизации технологического режима для увеличения выхода бензиновой фракции и снижения избыточного коксообразования на поверхности катализатора, за исключением количества требуемого для поддержания теплового баланса реакторно-регенераторного блока.

Заключение. Таким образом, с применением математической модели процесса каталитического крекинга возможно прогнозировать активность регенерированного катализатора в зависимости от содержания кокса на катализаторе после лифт-реактора и выход продуктов с промышленной установки каталитического крекинга в зависимости от большого числа параметров технологического режима и состава сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cerqueira, H.S., Caeiro, G., Costa, L., Ramoa Ribeiro, F. Deactivation of FCC catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemica. – 2008. – Vol. 293. – P. 1–13.
2. Psarras, A.C., Iliopoulou, E.F., Nalbandian L., Lappas A.A., Pouwels C. // Catalysis Today. – 2007. – Vol. 127. – P. 44–53.
3. Nazarova, G., Ivashkina, E., Ivanchina, E., Shafran, T., Stebeneva, V. Testing of cracking zeolite catalysts using mathematical model // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1772. – P. 1–7.
4. Кравцов А.В. Системный анализ и повышение эффективности нефтеперерабатывающих производств методом математического моделирования. – Томск.: Издательство ТПУ, 2004. – 170 с.