

Расчеты по модели показали, что выход бензиновой фракции при увеличении кратности циркуляции катализатора с 5 до 7 $\text{тн}_{\text{кат}}/\text{тн}_{\text{сырья}}$ возрастает с 39,5 до 43,0 % мас. – при переработке сырья с высоким содержанием насыщенных углеводородов (73,1 % мас.) и с 38,4 до 42,4 % мас. – при переработке сырья с повышенным содержанием ароматических углеводородов (30,1 % мас.). При дальнейшем увеличении кратности циркуляции катализатора выход бензиновой фракции понижается до 42,4 % мас. – для сырья-1 и 42,2 % мас. – для сырья-2, что связано с увеличением скоростей реакций крекинга углеводородов бензиновой фракции с образованием газообразных продуктов и продуктов уплотнения. При этом октановое число бензиновой фракции при переработке вакуумного дистиллята с высоким содержанием ароматических углеводородов выше (рис.1) При увеличении кратности циркуляции катализатора октановое число бензиновой фракции возрастает за счет увеличения содержания ароматических углеводородов в бензиновой фракции.

Выход жирного газа при увеличении кратности циркуляции катализатора постоянно увеличивается, что связано с увеличением скорости вторичных реакций крекинга. При переработке сырья с повышенным содержанием насыщенных углеводородов выход газа выше и возрастает с 18,2 до 46,8 % мас. при увеличении кратности циркуляции катализатора с 5 до 8 $\text{тн}_{\text{кат}}/\text{тн}_{\text{сырья}}$.

Выход кокса возрастает с 3,9 до 6,4 % мас. – при переработке сырья-1 и с 4,3 до 6,9 % мас. – при переработке сырья-2 за счет увеличения скоростей реакций конденсации ароматических углеводородов с образованием продуктов конденсации (рис.2). При этом выход кокса при переработке сырья с высоким содержанием смолистых соединений и ароматических углеводородов выше.

Таким образом, применение математической модели реактора каталитического крекинга позволяет прогнозировать показатели процесса каталитического крекинга (выход и качество бензиновой фракции, кокса, газа) в зависимости от состава перерабатываемого сырья и технологического режима работы реакторного блока. Комплексная оценка влияния этих параметров на производительность установки и качество получаемых продуктов позволит оптимизировать работу промышленного реактора каталитического крекинга с учетом состава перерабатываемого сырья и технологического режима работы реактора.

Литература

1. Послание Президента Республики Казахстан Н.А. Назарбаев к народу. 2010 г. www.akorda.kz.
2. Официальный сайт КазМунайГаз <http://www.kmg.kz>
3. Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Nazarova G.Y., et al. Formalization of hydrocarbon conversion scheme of catalytic cracking for mathematical model development // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2015. – vol. 27. – pp. –1-6.

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕАКТОРА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С УЧЕТОМ ФУНКЦИИ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КОКСОМ

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

Научный руководитель профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Эффективность эксплуатации установок каталитического крекинга определяется комплексом показателей эксплуатации нестационарной сопряженной системы «лифт-реактор-регенератор». Выход целевых продуктов с установки каталитического крекинга и их качество в большей степени определяются технологическим режимом работы реакторно-регенераторного блока, составом перерабатываемого сырья и структурно-селективными свойствами микросферического цеолитсодержащего катализатора.

В процессе эксплуатации катализатор дезактивируется под действием кокса и тяжелых металлов, содержащихся в сырье, что приводит к потере его эксплуатационных свойств – снижению активности и селективности, что напрямую влияет на эффективность процесса, срок службы катализатора и, соответственно, экономические затраты.

К компонентам, необратимо дезактивирующим катализатор, относятся металлоорганические соединения (Ni, V, Cu, Na, Fe) в высококипящих фракциях нефти, увеличивающиеся во фракциях с ростом температуры кипения фракции. Дезактивация катализатора крекинга коксом является обратимым процессом, активность катализатора восстанавливается путем удаления кокса с его поверхности в процессе окислительной регенерации катализатора.

Разработка математической модели реактора каталитического крекинга и прогнозирование показателей процесса с учётом функции дезактивации катализатора крекинга позволят скорректировать технологический режим работы установки для увеличения выхода светлых фракций и оценить влияние различных факторов (состав сырья, технологический режим реактора и регенератора и др.) на содержание кокса и степень дезактивации катализатора.

Целью работы является разработка математической модели процесса каталитического крекинга, учитывающей функцию дезактивации цеолитсодержащего катализатора коксом.

Объектом исследования является промышленная установка каталитического крекинга вакуумного дистиллята (фр. 350–550 °С). В качестве сырья установки используют гидроочищенный вакуумный дистиллят. Температура процесса составляет 495–542 °С, давление в реакторе – 0,08–0,2 МПа. На установке каталитического крекинга эксплуатируют микросферический цеолитсодержащий катализатор (Y и ZSM-5).

Цеолит типа Y имеет четыре входных окна диаметром 0,73-1,3 нм, соотношение Si/Al находится в диапазоне

от 4,0 и выше. Присутствие цеолита Y с широкопористой структурой в составе катализатора обеспечивает первичный крекинг высокомолекулярных углеводородов, а также высокие скорости вторичных реакций переноса водорода при циклизации олефинов, ведущей к образованию циклоалканов, циклоалкенов и ароматических углеводородов и большого количества изопарафинов,

Цеолит типа ZSM-5 состоит из четырех входных окон эллиптической формы диаметром 0,51-0,56 нм. Соотношение Si/Al для цеолита типа ZSM-5 может достигать до 50. Значительная реакционная способность для таких цеолитов и соответствующий размер пор позволяют проводить с их использованием селективный крекинг углеводородов в соответствии с технологией глубокого каталитического крекинга и получать низкомолекулярные олефины.

Деактивация цеолитных катализаторов коксом, несомненно, зависит от таких параметров как, технологические режимы работы промышленной установки, состав перерабатываемого сырья, структурно-селективные свойства катализаторов (кислотность, размер пор и пористая структура цеолита) и др. Как правило, скорость и степень образования кокса увеличиваются с увеличением кислотности цеолита. Выход кокса уменьшается с уменьшением размера пор при постоянной кислотности цеолита. [1].

В соответствии с [2] выход кокса в процессе каталитического крекинга при эксплуатации цеолита с меньшим диаметром пор ZSM-5 ниже и составляет 0,4% по сравнению с 2,2% для широкопористого цеолита Y (диаметр отверстия 0,72 нм). Тем не менее, в работе показано, что в порах молекулярного диаметра, относительно небольшое количество кокса может привести к существенной потере активности катализатора.

К тому же, существует зависимость механизма коксонакопления от времени контакта. На короткое время контакта, коксообразование является относительно медленным, и дезактивация происходит главным образом из-за отравления кислотных центров, при долгом времени контакта на поверхности катализатора образуется большое число предшественников кокса, а затем уже и аморфного кокса, блокирующего входные поры и каналы в полости цеолита [1].

Согласно данным по эксплуатации промышленной установки, время контакта сырья и катализатора составляет 3-5 секунд, следовательно, дезактивация катализатора должна в большей степени происходить из-за отравления кислотных центров катализатора. При этом в работе [3], установлено, что цеолит ZSM-5 обладает более сильными кислотными свойствами, чем цеолит Y, доля сильных кислотных центров к слабым для цеолита ZSM-5, близки, при этом для цеолита Y доля слабых кислотных центров почти в 2 раза меньше доли средних. Общее число кислотных центров для цеолита Y составляет 0,88 и 1,30 – для цеолита ZSM-5, наряду с этим, размер пор цеолита ZSM-5 в 0,7 нм меньше. В соответствии с более сильной кислотностью цеолита ZSM-5 и меньшим размером пор цеолита, степень дезактивации ZSM-5 выше, относительно цеолита Y.

Текущая относительная активность катализатора к первичным (AY) и вторичным (AZSM-5) реакциям в процессе каталитического крекинга описана экспоненциальной зависимостью, определенной на основании экспериментальных данных:

$$A_Y = A_0 \cdot e^{-0,00364 \cdot C_k}$$

$$A_{ZSM-5} = A_0 \cdot e^{-0,00536 \cdot C_k}$$

где A – относительная текущая активность катализатора в лифт-реакторе, A₀ – относительная активность регенерированного катализатора, зависящая от остаточного кокса на катализаторе, $-3,64 \cdot 10^{-3}$ и $5,36 \cdot 10^{-3}$ – константы дезактивации, определенные экспериментальным путем, c_k – выход кокса на сырье, % мас.

Таким образом, математическая модель процесса каталитического крекинга дополнена функцией дезактивации катализатора коксом и представлена системой дифференциальных уравнений изменения концентрации реагирующих веществ по времени контакта в соответствии с формализованной схемой превращений углеводородов, дополненных уравнением теплового баланса реактора идеального вытеснения с начальными условиями $\tau = 0, C_i = C_{i0}, T_0 = T_{н.р.}$:

$$\begin{cases} \frac{dC_i}{d\tau} = \psi W_j \\ \rho_m c_m \frac{dT}{d\tau} = \sum_{j=1}^n (\pm \Delta H_j) \psi W_j \end{cases}$$

где dC_i – изменение концентрации i-группы углеводородов, моль/л; τ – время контакта, с; W_j – скорость химической реакции; ψ – функция дезактивации катализатора коксом $\psi = f(C_{\text{кокса}})$; dT – изменение температуры потока, К; ΔH_j – тепловой эффект химической реакции, ккал/моль; ρ_m, c_m – плотность и теплоемкость потока, кг/м³, ккал/(кг·К); T_{н.р.} – температура начала реакции, К.

Состав сырья, оказывает значительное влияние на образование кокса в процессе каталитического крекинга и, соответственно, степень дезактивации катализатора наряду с технологическим режимом работы реакторно-регенераторного блока. К компонентам сырья, обратимо дезактивирующим катализаторы крекинга, относят полициклические арены, смолы, асфальтены и др.

С применением математической модели выполнены расчеты по оценке влияния состава сырья на относительную активность катализатора на выходе из лифт-реактора. При изменении состава сырья основные параметры технологического режима для расчетов по модели поддерживались на постоянном уровне: расход сырья 271140 кг/ч, температура сырья 304 °С, температура катализаторного потока на выходе из регенератора 690 °С, кратность циркуляции катализатора 5,56 тн_{кат}/тн_{сырья}, температура процесса 521 °С, расход шлама в

реактор 9,2 м³/ч, расход пара на распыл сырья и в захватное устройство лифт-реактора 7898 кг/ч.

На рисунке 1 представлена зависимость относительной активности закоксованного катализатора в отношении первичных и вторичных реакций крекинга от содержания смол в сырьевом потоке.

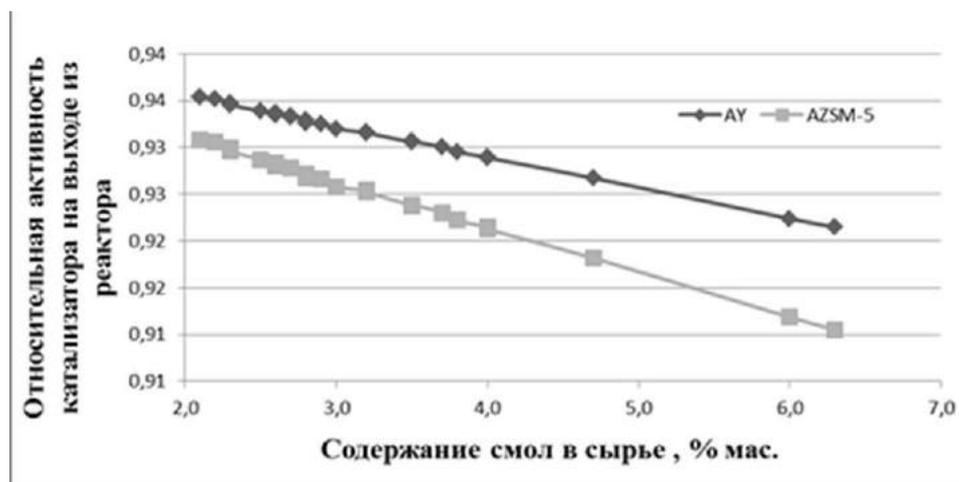


Рис. 1. Зависимость относительной активности катализатора от содержания смол в сырье каталитического крекинга

В соответствии с рисунком 1 при увеличении содержания смол в сырье каталитического крекинга с 2,1 до 6,3 % мас. относительная активность катализатора снижается с 0,935 до 0,920 в отношении первичных реакций крекинга и с 0,931 до 0,910 в отношении вторичных реакций крекинга при поддержании постоянных параметров технологического режима работы реактора. Снижение активности катализатора связано с увеличением выхода кокса, образующегося на поверхности катализатора с 2,85 до 6,95 % мас.

Разработка и применение математической модели реактора, учитывающая групповой состав перерабатываемого сырья и функцию дезактивации катализатора позволит проводить исследования, направленные на увеличение выхода светлых фракций с установки каталитического крекинга и снижение избыточного коксообразования.

Литература

1. Bartholomew C. H. Mechanisms of catalyst deactivation // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 212 – №1-2. – P. 17–60.
2. C. Naccache, in: J. Oudar, H. Wise (Eds.), Deactivation and Poisoning of Catalysts, Marcel Dekker, New York, 1985.
3. Lipin P. V., Doronin V. P. et al. Conversion of Higher n-Alkanes under Deep Catalytic Cracking Conditions // Petroleum chemistry. – 2010. Vol. 50, № 5. – P. 362-367.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ НА ПАВЛОДАРСКОМ НПЗ

А.Е. Ордабаев, Г. Ж. Сейтенова, В.А. Чузлов

Научный руководитель Э.Д. Иванчина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Особенность ПНПЗ - большие единичные мощности комбинированных технологических установок с набором современных процессов. ПНХЗ расположен в северном промышленном узле г. Павлодара. В 2009 году ТОО «ПНХЗ» вошел в состав АО НК «КазМунайГаз», что, определило выбор стратегического направления развития предприятия. Сегодня основная цель Павлодарского нефтехимического завода – выпуск востребованной продукции в необходимом для нужд страны объеме и соответствующей по своему качеству требованиям мирового рынка. Основой достижения этой цели является создание современной производственной базы в результате проведения реконструкции, модернизации и технического перевооружения существующего производства, а также строительства новых высокотехнологичных объектов. Установка ЛК-6У состоит из 4-х секций: - С-100 -ЭЛОУ-АТ, мощностью 7,5 млн.тн/год;- С-200 -каталитический риформинг, мощностью 1 млн. тн/год;- С-300/1 -гидроочистка дизельного топлива, мощностью 2000 тыс.тн/год;- С-300/2 -гидроочистка керосина, мощностью 600 тыс.тн/год;- С-400 -газофракционирование, мощностью 450 тыс.тн/год. Секция 200 установки ЛК-6У – каталитический риформинг, предназначена для получения высокооктановых компонентов автомобильных бензинов и технического водорода в результате каталитических превращений широкой бензиновой фракции 62-180°С секции 100 установки ЛК-6У. Водородсодержащий газ (технический водород) используется далее в процессах гидроочистки топлив. Процесс риформинга осуществляется при последовательном прохождении сырья через три реактора, заполненных катализатором: Р-202, Р-203, Р-204 – полиметаллический катализатор RG-682 фирмы «Аксенс», Узел смещения бензинов промежуточным звеном между технологическими