

Список литературы

1. J. Ancheyta, A. Alvarez-Majmutov and C. Leyva, *Hydrotreating of oil fractions: Multiphase Catalytic Reactors: Theory, Design, Manufacturing, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, Canada (2016).
2. S.V. Lysenko, A.B. Kulikov, M.I. Onishchenko, E.V. Rakhmanov and E.A. Karakhanov, *Moscow Univ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)*, 71(1), 37 (2016).
3. T.-T. Bao, B. Zhou, J. Deng and Z.-J Wu, *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)*, 19(6), 721 (2014).
4. E.V. Frantsina, N.S. Belinskaya, E.D. Ivanchina // *Korean Journal of Chemical Engineering*, by DOI:10.1007/s11814-017-0284-x.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА

Т.А. Шафран, Г.Ю. Назарова

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, shafrantanya@mail.ru

В процессе крекинга наряду с целевыми продуктами образуется кокс, который накапливается на поверхности катализатора. Вследствие экранизации активных центров коксовыми отложениями активность катализатора быстро снижается, однако после проведения стадии окислительной регенерации активность цеолитсодержащих катализаторов частично восстанавливается, при этом содержание кокса на катализаторе снижается с 0,40–0,65 % мас. до 0,01–0,10 % мас. при температуре 903–1003 К.

Целью данной работы является разработка модели процесса окислительной регенерации, учитывающей протекание диффузионного процесса на поверхности цеолитсодержащих катализаторов крекинга.

Объектом исследования является установка каталитического крекинга с непрерывной регенерацией микросферического цеолитсодержащего катализатора.

Окисление кокса в среде кислорода воздуха и водяного пара можно описать одновременно

протекающими последовательными и параллельными реакциями. При этом очень важно оценить термодинамическую вероятность протекания всех возможных реакций при условиях, близких к технологическому режиму работы регенератора действующей установки каталитического крекинга.

Термодинамическая вероятность протекания реакций в ходе окислительной регенерации при средней температуре 938 К и давлении 1 бар в регенераторе была оценена по значению изменения энергии Гиббса $\Delta_r G_{938}^0$ (табл. 1). Результаты термодинамического анализа мо-

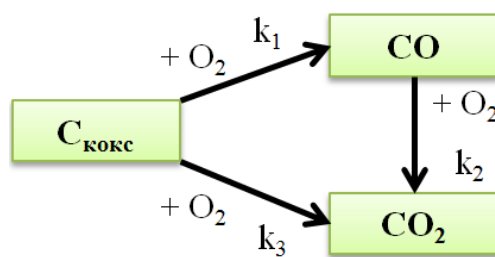


Рис. 1. Схема окисления кокса

Таблица 1. Значения термодинамических параметров реакций процесса окислительной регенерации при T=938 К, P=1 бар

Реакция	$\Delta_r H_{938}^0$, кДж/моль	$\Delta_r G_{938}^0$, кДж/моль
1. $2C_{\text{кокс}} + O_2 = 2CO$	-228,43	-384,35
2. $2CO + O_2 = 2CO_2$	-561,47	-406,24
3. $C_{\text{кокс}} + O_2 = CO_2$	-394,95	-395,29
4. $C_{\text{кокс}} + H_2O_{\text{пар}} = CO + H_2$	126,47	8,84
5. $C_{\text{кокс}} + CO_2 = 2CO$	166,52	10,94

дельных реакций показывают, что в ходе окислительной регенерации высокой вероятностью обладают сильно экзотермические реакции 1–3 ($\Delta_r G^0_{938} < 0$), в то время как реакции 4 и 5 затруднены при данных условиях процесса.

На основании результатов термодинами-

ческого анализа реакций была составлена схема вероятного окисления кокса (рис. 1) и кинетическая модель процесса окислительной регенерации в кипящем слое катализатора в стационарном режиме, соответствующему реактору идеального смешения [1]:

$$\begin{cases} \frac{dC_{C_{\text{КОКС}}}}{d\tau} = -2 \cdot k_1^* \cdot C_{C_{\text{КОКС}}}^2 \cdot C_{O_2} - k_3^* \cdot C_{C_{\text{КОКС}}} \cdot C_{O_2} + \frac{u_{C_{\text{КОКС}}}}{V} \cdot (C_{C_{\text{КОКС},0}} - C_{C_{\text{КОКС}}}) = 0; \\ \frac{dC_{O_2}}{d\tau} = -k_1^* \cdot C_{C_{\text{КОКС}}}^2 \cdot C_{O_2} - k_2^* \cdot C_{CO}^2 \cdot C_{O_2} - k_3^* \cdot C_{C_{\text{КОКС}}} \cdot C_{O_2} + \frac{u_{O_2}}{V} \cdot (C_{O_{2,0}} - C_{O_2}) = 0; \\ \frac{dC_{CO}}{d\tau} = 2 \cdot k_1^* \cdot C_{C_{\text{КОКС}}}^2 \cdot C_{O_2} - 2 \cdot k_2^* \cdot C_{CO}^2 \cdot C_{O_2} - \frac{u_{CO}}{V} \cdot C_{CO} = 0; \\ \frac{dC_{CO_2}}{d\tau} = 2 \cdot k_2^* \cdot C_{CO}^2 \cdot C_{O_2} + k_3^* \cdot C_{C_{\text{КОКС}}} \cdot C_{O_2} - \frac{u_{CO_2}}{V} \cdot C_{CO_2} = 0, \text{ где } k_i^* = \frac{k_i \cdot \beta_i}{k_i + \beta_i}. \end{cases}$$

где k_i^* , k_i – эффективная и истинная константа скорости реакции, приходящаяся на единицу поверхности катализатора, β_i – коэффициент массоотдачи, $C_{i,0}$, C_i – начальная и текущая концентрация реагента, моль/л, u_i – объемная скорость подачи реагента, л/с, V – объем кипящего слоя катализатора, л

Таким образом, с применением кинетической модели процесса окислительной регенерации цеолитсодержащих катализаторов крекинга возможно прогнозировать состав дымовых газов регенерации (содержание CO , CO_2 и O_2) и содержание остаточного кокса на катализаторе в зависимости от расхода и технологического режима

воздуха на регенерацию и содержания кокса на закоксованном катализаторе.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МД-4620.2018.8

Список литературы

1. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы моделирования химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработ-

ки: учебник для вузов.– 2-е изд.– СПб: ХИМИЗДАТ, 2007.– 944с.