На правах рукописи

Ay Jeyus A

БУРУМБАЕВА ГАЛИЯ РАШИДОВНА

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ДИСТИЛЛЯТА ИЗ СМЕСИ ПАРАФИНИСТОЙ КАЗАХСТАНСКОЙ И ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ НЕФТИ

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент

Е.Н. Ивашкина

Томск – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:	Ивашкина Елена Николаевна доктор технических наук, доцент
Официальные оппоненты:	Дьячкова Светлана Георгиевна, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии им. Н.И. Ярополова, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск
	Самойлов Наум Александрович, доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник патентного бюро департамента технологии и науки ООО

Защита диссертации состоится «22» декабря 2021 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.23 при федеральном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 43, корпус 2, 131 ауд.

С диссертаций можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу г. Томск, ул. Белинского, 53a и на сайте: <u>http://dis.tpu.ru/</u>

Автореферат разослан «____» ____ 20___ г.

Ученый секретарь Диссертационного совета кандидат технических наук

Hoef-

Белинская Наталия Сергеевна

«Научно Исследовательский Проектный Институт нефти и газа «Петон», г Уфа

Общая характеристика работы

Актуальность темы. На современном этапе развития топливноэнергетического комплекса мира научным и технологическим сообществом направления развития нефтеперерабатывающей выработаны ключевые отрасли, которые должны обеспечивать: 1) производство качественных нефтепродуктов высокого уровня экологической безопасности; 2) повышение эффективности, достижение конкурентоспособности предприятий при технологий. В этой дальнейшее внедрении новых связи развитие нефтепереработки направлено на углубление переработки углеводородного сырья. Так, согласно программе Модернизации 3.0 в Республике Казахстан были введены на Атырауском нефтеперерабатывающем заводе (г. Атырау) и на Петро Казахстан Ойл Продактс (г. Шымкент) две новые установки каталитического крекинга, позволяющие перерабатывать тяжелые нефтяные фракции с максимальным выходом светлых нефтепродуктов – бензинов, олефинсодержащих газов, среднедистиллятных фракций.

Вместе с тем, внедрение новых технологий требует использования современных цифровых инструментов и математических моделей для определения оптимальных технологических параметров работы промышленных установок с учетом специфики перерабатываемого сырья и эксплуатационных свойств катализаторов.

В диссертационной работе Назаровой Г.Ю. предложен комплексный научный подход к моделированию процессов глубокой переработки нефти, термодинамических, основанный на учете кинетических И гидродинамических закономерностей каталитического крекинга высокомолекулярных углеводородов, а также закономерностей изменения активности катализатора в условиях переменного состава сырья. Разработана математическая модель лифт-реактора, позволяющая рассчитывать материальный и тепловой балансы процесса в широком диапазоне изменения технологических условий и группового состава вакуумного газойля.

Но на предприятиях Республики Казахстан перерабатывается тяжелая парафинистая нефть. Полученные на установках вакуумной перегонки остаточные фракции отличаются значительным содержанием высокомолекулярных парафиновых углеводородов и смол. Кроме того, технология каталитического крекинга здесь направлена, в большей степени, на производство низших олефинов – ценного сырья для нефтехимии. Поэтому моделирование процесса каталитического крекинга, ориентированного на переработку парафинистого сырья в ценные нефтехимические продукты, является актуальной задачей.

Степень разработанности темы

К настоящему времени процесс каталитического крекинга достаточно хорошо изучен как с точки зрения экспериментальных исследований, направленных на установление механизма протекающих реакций на цеолитсодержащих катализаторах, так и математического моделирования. Такие работы проводятся: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Panya Wattanapaphawonga, Prasert Reubroycharoen, Naoki Mimura, Osamu Sato, Aritomo Yamaguchi), Shenyang Aerospace University (Lijun Wang, GuangchaoWei, Jintao Jiang), ИК СО РАН им. Г.К. Борескова, АО «Газпромнефть-ОНПЗ», ФГБОУ ВО "ТГТУ", Universidad Auto' noma Metropolitana Campus Azcapotzalco (Eduardo FVillafuerte-Mac'ıas, Ricardo Aguilar, Rafael Maya-Yescas), Chonbuk National University (PengLi, Lili Zhao, Pengzheng Wei, Shuo Li, Huimin Qu, Joonghee Lee).

Тем не менее, следует отметить, что изучение термодинамических и кинетических закономерностей каталитического крекинга тяжелых нефтяных фракций остается актуальной задачей, т.к. все еще открытым остается вопрос о прогнозировании показателей процесса при изменении состава перерабатываемого сырья в сторону его утяжеления.

<u>Цель работы</u> заключается в повышении эффективности процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята из смеси парафинистой казахстанской и западно-сибирской нефти с применением математической модели.

Для достижения поставленной цели необходимо исследовать и решить следующие задачи:

1. исследование процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята из тяжелой казахстанской и западно-сибирской нефти, определение группового состава и физико-химических свойств сырья и нефтепродуктов, свойств катализатора до и после его регенерации;

2. установление термодинамических и кинетических закономерностей реакций каталитического крекинга с вовлечением в переработку тяжелых нефтяных фракций;

3. создание математической модели процесса каталитического крекинга на базе термодинамических и кинетических закономерностей превращения тяжелых нефтяных фракций, с применением экспериментальных данных, определенных в промышленных и лабораторных условиях;

4. разработка технических решений, направленных на определение топливного или нефтехимического режима работы лифт-реактора при изменении состава вакуумного газойля из тяжелой казахстанской и западно-сибирской нефти.

<u>Научная новизна:</u>

1. Установлено, что вакуумный дистиллят из смеси тяжелой казахстанской западно-сибирской нефти характеризуется И высоким содержанием парафинов (56,8-73,1% мас.) и смол (2,60-4,75% мас.), для его топливному/нефтехимическому переработки по варианту требуется корректировка режимов работы лифт-реактора каталитического крекинга для обеспечения стабильной работы цеолитсодержащего катализатора в связи с высокой скоростью коксообразования. С повышением содержания смол в сырье каталитичекого крекинга с 2,60 до 4,44% мас. выход кокса возрастает на 1,9 %мас. При увеличении содержания кокса на катализаторе на 0,3 % мас. активность катализатора снижается на 8,4 %.

2. Установлены термодинамические и кинетические закономерности реакций процесса каталитического крекинга, приводящих к образованию

сухого газа, пропан-пропиленой и бутан-бутиленовой фракций, которые обеспечили создание математической модели лифт-реактора с высоким прогностическим потенциалом. Наибольшей термодинамической вероятностью характеризуются реакции деалкилирования и переноса водорода с образованием компонентов бензина (–17,3 и 162,1 кДж/моль), которые в последующем крекируются с образованием ППФ и ББФ (–(39,36–40,23 и 38,22–47,13 кДж/моль)).

3. Установлено, что при перерабоке вакуумного дистилятта из смес и тяжелой казахстанской и западно-сибирской нефти с наиболее высокими скоростями протекают реакции: переноса водорода (1,97 и 27,11 лс⁻¹моль⁻¹), крекинга высокомолекулярных алканов (0,33 с⁻¹), крекинга и деалкилирования высокомолекулярных циклоалканов и аренов (0,13, 0,14, 0,15 с⁻¹), крекинга непредельных углеводородов с образованием газов (7,00·10⁻²–0,11 с⁻¹), а также диенового синтеза, конденсации аренов (0,45, 0,37 и 0,65 лс⁻¹моль⁻¹) и коксообразования (0,5 лс⁻¹моль⁻¹).

4. Установлено, что при переработке высокопарафинистого и высокосмолистого сырья по топливному варианту получение максимально возможного выхода бензина (52,6–56,1 % мас.) достигается при температуре 533–537 °C в лифт-реакторе. При работе установки каталитического крекинга по нефтехимическому варианту максимальный выход пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций (8,3–11,2 и 15,2–20,1 % мас.) достигается при температуре 534–545 °C и корректировке расхода шлама в лифт-реактор. Прекращение подачи шлама при переработке высокосмолистого сырья обеспечивает снижение выхода кокса с 8,4 до 3,4 % мас.

Теоретическая и практическая значимость работы

Для процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята из тяжелой казахстанской и западно-сибирской нефти определены кинетические закономерности; установлены термодинамические закономерности И дезактивации микросферического цеолитсодержащего катализатора коксом, математической модели, обеспечивающей положенные в основу Полученные прогнозирование показателей процесса. результаты использованы при проведении опытно-промышленных испытаний на ТОО«ПНХЗ» г. Павлодар, Республика Казахстан.

Показана возможность увеличения производства ценных непредельных газов (до 33,3 мас%) путем оптимизации технологического режима работы лифт-реактора при изменении состава сырья – вакуумного газойля из смеси парафинистой казахстанской и западно-сибирской нефти.

Разработана математическая модель процесса каталитического крекинга высокомолекулярных углеводородов вакуумного дистиллята, учитывающая изменение углеводородного состава сырья (свидетельства о регистрации программ №2016663331, №12232, № 12201).

Математическая модель позволяет прогнозировать выход и состав продуктов крекинга в зависимости от свойств перерабатываемого сырья и режимов работы лифт-реактора. С применением математической модели были разработаны практически-значимые рекомендации по организации технологического режима работы лифт-реактора для обеспечения максимально возможного выхода бензина (52,6–56,1 % мас.), ППФ и ББФ (8,3–11,2 и 15,2–20,1 % мас.).

Разработанная моделирующая система применяется в качестве компьютерного тренажера в процессе обучения студентов в ТПУ и ПГУ им. С.Торайгырова (г. Павлодар, Республика Казахстан).

Методология исследования

Диссертационные исследования проводились на основе стратегии использованием метода системного анализа И с математического моделирования. Методологический подход включает в себя: проведение экспериментальных исследований высокомолекулярных нефтяных фракций, полученных из смеси парафинистой казахстанской и западно-сибирской нефти, и катализаторов крекинга, с использованием различных физикохимических методов; расчет термодинамических параметров целевых и реакций применением побочных с методов квантово-химического моделирования; обработку экспериментальных данных и анализ адекватности модели процесса каталитического крекинга с использованием методов математической статистики. Применение указанных методов обеспечивает установление кинетических И термодинамических закономерностей превращений высокомолекулярных углеводородов вакуумного дистиллята в условиях каталитического крекинга.

Положения выносимые на защиту:

1. термодинамические и кинетические закономерности превращений высокомолекулярных углеводородов в акуумного дистиллята из смеси парафинистой казахстанской и западно-сибирской нефти в компоненты бензина и ценных непредельных углеводородных газов в процессе каталитического крекинга;

2. созданная математическая модель, пригодная для прогнозирования и оптимизации процесса каталитического крекинга с учетом изменения углеводородного состава сырья, степени дезактивации катализатора и технологических параметров работы реактора;

3. топливные и нефтехимические режимы работы лифт-реактора, обеспечивающие увеличение выхода ценных непредельных углеводородных газов и бензина при переработке вакуумного дистиллята из смеси парафинистой казахстанской и западно-сибирской нефти.

Степень достоверности результатов

Степень достоверности результатов обеспечивается большим промышленной количеством эксплуатации данных установки ПО технологическим режимам ee работы, a также результатами экспериментальных исследований по определению физико-химических свойств и состава сырья и продуктов крекинга, выполненных с применением современных аналитических методов, в результате чего относительная погрешность расчетов по модели не превышает 4,2 %.

Апробация работы

Результаты исследований в ходе подготовки диссертационной работы были представлены и обсуждены на Международной имени профессора Л.П. Кулёва научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск, (2017, 2018), Международном имени академика М.А. Усова симпозиуме студентов и молодых ученых, Томск (2016, 2017), Международной научной конференции молодых ученых, магистрантов, студентов и школьников, «Сатпаевские чтения», Павлодар, (2016).

<u>Личный вклад автора</u> заключается в проведении расчетноэкспериментальных работ по установлению свойств сырья, нефтепродуктов и микросферического цеолитсодержащего катализатора, а также установлению кинетических и термодинамических закономерностей процесса, получении практически значимых результатов, формулировке основных положений и выводов диссертационной работы.

Результаты исследований являются оригинальными и получены лично Бурумбаевой Г.Р., или при ее непосредственном участии.

<u>Публикации</u>

Автором опубликовано 20 работ, по теме диссертации – 15 работ, в том числе 1 статья в рецензируемом журнале, рекомендованном перечнем ВАК, 5 статей в зарубежных изданиях, индексируемых базами Scopus, Web of Science, получено 3 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

<u>Структура и объем работы</u>

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников. Диссертация изложена на 122 страницах машинописного текста, содержит 45 рисунков, 18 таблиц, библиография включает 127.

Содержание работы

Во введении представлена актуальность выбранной темы диссертационной работы и определены цель и поставленные задачи.

В первой главе приводится литературный обзор современных работ в области совершенствования технологии каталитического крекинга. Выполнен аналитической обзор и показано, что в настоящее время развитие технологии каталитического крекинга, осуществляется как по пути поиска наиболее эффективных вариантов технологического оформления, разработки новых катализаторов, так и по пути математического моделирования с поиском оптимальных вариантов переработки тяжелых нефтяных фракций численным путем. Наиболее эффективным следует считать комплексный подход, основанный на проведении экспериментальных исследований, направленных основных установление физико-химических закономерностей на каталитического процесса, которые ложатся в основу математической модели, учитывающей изменение состава сырья, активности катализатора коксом и тяжелыми металлами, параметры технологического режима, а также конструкцию аппарата. Важнейшим этапом разработки математической модели процесса переработки тяжелых нефтяных фракций является формализация механизма превращений высококипящих углеводородов и их

агрегирование в схеме превращений, так как это дает возможность прогнозирования показателей процесса при изменении состава сырья. Формализация механизма химических превращений основывается на результатах экспериментальных исследований по определению физикохимических свойств, состава сырья и продуктов крекинга, а также результатах детального термодинамического анализа процесса

Во второй главе описан объект исследования, а также используемые в работе методы. Моделирование процесса каталитического крекинга осуществлялось на примере комплекса глубокой переработки мазута КТ-1/1 (рисунок 1), включающего в себя секцию 200 (лифт-реактор и регенератор катализатора крекинга), мощностью 1,868 млн. т/год. В переработку вовлекается вакуумный дистиллят с установки С-001 ВТ КТ-1/1. Процесс проводят при технологических условиях, указанных в табл. 1.

Экспериментальные исследования позволили установить состав и перерабатываемого (таблица характеристики 2) сырья процесса каталитического крекинга. Групповой состав сырья является одним из основополагающих параметров в прогнозировании состава И выхода нефтепродуктов, так как именно он определяет температурный режим работы лифт-реактора интенсивность коксообразования на поверхности И катализатора.



Рисунок 1 – Упрощенная схема процесса каталитического крекинга комплекса глубокой переработки мазута (секция С-200): Р-201 – реактор, Р-202 – регенератор, К-201 – колона фракционирования, П-201 – топка под давлением, Б-203 – бункер уловленного катализатора, Е-201/1-4 – выносные циклоны для улавливания катализаторной пыли, К-202/1 – отпарная колонна легкого рециклового газойля, О-201 – газоводоотделитель.

Таблица 1 – Технологические параметры работы установки каталитического крекинга

Основные рабочие параметры процесса	Значение					
Реакторно-регенераторный блок						
Расход сырья на установку, м ³ /ч	140-320					
Температура сырья на входе реактор, °С	177-300					
Суммарный расход водяного пара на распыл сырья, кг/ч	Не мене 2400					
Температура процесса, °С	495-545					
Давление в отстойной зоне реактора, кгс/см ²	0,9-1,6					
Температура в середине кипящего слоя в регенераторе, °С	630-730					
Давление в отстойной зоне регенератора, кгс/см ²	1,3-1,7					
Колонна К-201						
Температура продукта верха колонны, °С	110-145					
Температура продукта низа колонны, °С;	260-390					
Давление продукта верха, кгс/см ²	0,7-1,4					
Колонна К-202/1						
Температура низа колонны, °С	170-230					
Расход водяного пара, кг/ч	250-1100					

Таблица 2 – Результаты экспериментальных исследований группового состава сырья процесса каталитического крекинга

Vapartopuotura	Содержание, %мас.						
Ларактеристика	Nº1	N <u>∘</u> 2	N <u>∘</u> 3	N <u>∘</u> 4	N⁰25		
Насыщенные углеводороды	58,95	59,79	57,7	61,6	73,1		
Ароматические углеводороды	36,61	35,46	39,7	35,4	23,3		
Смолы	4,44	4,75	2,6	3,0	3,6		
Плотность при 15°С, г/см ³	0,893	0,895	0,896	0,890	0,882		

Экспериментальные исследования образцов катализатора крекинга позволили определить изменение удельной поверхности закоксованного и регенерированного катализатора, а также остаточное содержание кокса на его поверхности. Образование кокса на поверхности используемого катализатора и скорость его дезактивация определяется технологическим режимом работы установки, а также селективными свойствами и составом сырья (содержанием ароматических соединений, смол, ядов в сырье). Поэтому для описания дезактивации важно определить закономерности влияния вышеуказанных факторов на активность катализатора.

В третьей главе описан химизм процесса каталитического крекинга и представлены результаты расчетов термодинамических параметров целевых и побочных реакций.

Были установлены термодинамические и кинетические закономерности реакций с участием углеводородов вакуумного газойля C₁₃–C₄₀₊ в диапазоне температур 536,9-574,9°C с применением справочных данных, а также

методов квантово-химического моделировании структуры молекул для реакций, параметры которых отсутствуют в литературе. Для высокомолекулярных парафинов термодинамическая вероятность реакций крекинга возрастает при увеличении числа атомов углерода в молекуле н-парафина.

Показано, что В результате протекания реакций крекинга, деалкилирования, диенового циклизации, переноса водорода синтеза, образуется значительное количество алкенов и ароматических углеводородов, которые в последствие образуют более плотные коксовые структуры при протекании реакций конденсации и коксообразования. Высокая реакционная углеводородов наблюдается протекании способность при вторичных экзотермических реакций диенового синтеза (-(106,9-108,6) кДж/моль), переноса водорода, протекающего через 2 стадии: 1) циклизация НУС₅-С₉₊ (-(40,1–38,1) кДж/моль); 2) перенос водорода между циклоалканами и НУС₅-С₉₊ (-(162,1-161,9) кДж/моль). Незамещенные ароматические углеводороды не подвергаются крекированию и участвуют в реакциях коксообразования с высокой термодинамической вероятностью, величина изменения энергии Гиббса реакций коксообразования (образование коронена из нафталина) характеризуется наибольшей величиной изменения энергии Гиббса $\Delta G = -$ (378,5-669,0) * кДж/моль.



Рисунок 2 – Формализованная схема превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга при температуре теплового равновесия сырья и катализатора

Образование компонентов бутан-бутиленовой фракции – н-бутана, изобутилена и бутиленов термодинамически наиболее вероятно при крекинге алканов (–39,92 кДж/моль), изоалканов (–38,22 и–47,13 кДж/моль) и алкенов (–42,64 кДж/моль).

На основании результатов проведенных термодинамических расчетов была составлена формализованная схема превращений веществ в процессе каталитического крекинга (рисунок 2).

Углеводороды объединены в соответствии с принадлежностью их к определенному классу и их молекулярной массой с выделением групп углеводородов бензиновой фракции, ППФ, ББФ и кокса для учета изменяющейся активности катализатора крекинга и прогнозирования содержания этих веществ в продуктах.

Схема учитывает первичные реакции процесса, которые представлены реакциями крекинга (k_1 , k_2 , k_5) и деалкилирования (k_3 , k_4) сырья. Вторичные реакции крекинга представлены реакциями крекинга и изомеризации алканов, алкенов, изоалканов меньшей молекулярной массы с образованием газовых компонентов (k_6 – k_{10}), являющихся ценным сырьем для нефтехимической промышленности.

Формализованная схема учитывает протекание реакций, приводящих к коксообразованию (k₁₇-k₁₈), что обеспечивает прогнозирование количества кокса, образующегося при протекании побочных реакций крекинга и катализируемых тяжелыми металлами. В результате протекания реакций крекинга, деалкилирования, диенового синтеза, циклизации, переноса водорода образуется значительное количество алкенов и аренов, которые в последствие образуют конденсированные структуры при протекании реакций конденсации и коксообразования.

На следующим этапе разработана математическая модель процесса каталитического крекинга, включающая в себя как кинетическую, таки и гидродинамическую составляющие:

$$\begin{cases} \frac{dC_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^{32} (\pm \psi \cdot (\vec{W} - \vec{W})_j) \\ \rho_{cM} c_{cM} \frac{dT}{d\tau} = \sum_{j=1}^{32} (\pm \psi \cdot ((\Delta_r \vec{H}_T) \cdot \vec{W})_j - ((\Delta_r \vec{H}_T) \cdot \vec{W})_j)) \\ \text{начальные условия } T_0 = T_{\text{H.p.}}, C_i = C_{i,0}, \end{cases}$$
(1)

где С_i – концентрации i-ой группы углеводородов, моль/м³; τ – время контакта, c; j – порядковый номер реакции; ψ – параметр дезактивации катализатора, учитывающий влияние кокса; T – температура потока, K; \vec{W} , \vec{W} – скорости прямой и обратной реакций, моль/(см³); ($\Delta_{r} H_{T}^{\circ}$)_j, ($\Delta_{r} H_{T}^{\circ}$)_{-j} – тепловой эффект прямой и обратной реакций, кДж/моль; ρ_{cM} , c_{cM} – плотность, теплоемкость потока, кг/м³, кДж/кгК; T_{н.р.} – температура теплового равновесия сырья и катализатора, К.

$$\frac{dC_{tanane(1)-C_{0}}}{dt} = -\vec{k}_{1}C_{tananeC_{1}-C_{0}} + \vec{k}_{1}C_{tananeC_{1}-C_{0}} - \vec{k}_{2}C_{tananeC_{1}-C_{0}} + \vec{k}_{2}C_{tananeC_{1}-C_{0}} - \vec{k}_{2}C_{tananeC_{1}-C_{0}} + \vec{k}_{2}C_{tananeC_{1}-C_{0}} - \vec{k}_{2}C_{tananeC_{1}-C_{0}} - \vec{k}_{2}C_{tananeC_{1}-C_{0}} - \vec{k}_{2}C_{tananeC_{1}-C_{0}} + \vec{k}_{2}C_{tananeC_{1}-C_{0}} + \vec{k}_{2}C_{tananeC_{1}-C_{0}} - \vec{k}_{2}C_{tananeC_{1}-C_{0}} + \vec{k}_{2}C_{tananeC_{1}-C_{0}} - \vec{k}_{2}C_{tananeC_{1}-C_{0}} - \vec{k}_{2}C_{tananeC_{1}-C_{0}} - \vec{k}_{1}C_{tananeC_{1}-C_{0}} - \vec{k}_{1}C_{tananeC_{1}-C_{0}}$$

Решением обратной кинетической задачи установлены константы скоростей целевых и побочных реакций процесса каталитического крекинга, выражающие кинетические закономерности превращений углеводородов с

учетом обратимости реакций в зависимости от текущих концентраций углеводородов и температуры крекинга, реакции переноса водорода (1,97 и $27,11 \text{ лc}^{-1}$ моль⁻¹), крекинга высокомолекулярных алканов (0,33 с⁻¹), крекинга и деалкилирования высокомолекулярных циклоалканов и аренов (0,13, 0,14, 0,15 с⁻¹), крекинга непредельных углеводородов с образованием газов (7,00·10⁻²–0,11 с⁻¹), а также диенового синтеза, конденсации аренов (0,45, 0,37 и 0,65 лс⁻¹моль⁻¹) и коксообразования (0,5 лс⁻¹моль⁻¹) протекают с наибольшей скоростью. Более низкими скоростями характеризуются вторичные реакции крекинга, деалкилирования и циклизации алканов, непредельных углеводородов и аренов, которые имеют скоростей реакций порядка 10^{-2} с⁻¹.

Разработанная математическая модель адекватно описывает промышленный процесс каталитического крекинга вакуумного газойля из смеси казахстанской и западно-сибирской нефти. Об этом свидетельствуют результаты оценки относительной погрешности расчетов по модели, расхождения не превышают 4,2%.

<u>В четвертой главе</u> приведены параметры ресурсоэффективности процесса каталитического крекинга, определенные с применением разработанной математической модели.

Использование математической модели на физико-химической основе обеспечивает прогнозирование выхода и качества получаемых нефтепродуктов в зависимости от технологических параметров работы лифтреактора и состава сырья.

Проведены численные исследования с целью установления влияния состава сырья (таблица 3) на выход продуктов крекинга. Расчеты были проведены при постоянной активности катализатора после регенерации и параметрах технологического режима.

1	7 1							
Varaate	Содержание, %мас.							
ларактеристика	Nº1	Nº2	N <u>∘</u> 3	<u>№</u> 4	N⁰25	Nº6	N <u>∘</u> 7	
Насыщенные	577	50.0	61.6	63 5	66 0	72.6	73 1	
углеводороды	57,7	59,0	01,0	03,5	00,0	72,0	73,1	
Ароматические	30.7	36.6	35 /	33.0	30.1	25.1	23.3	
углеводороды	39,1	30,0	55,4	55,9	30,1	23,1	23,3	
Смолы	2,6	4,4	3,0	2,6	4,0	2,3	3,6	
Соотношение								
насыщенных к								
ароматическим	1,36	1,44	1,60	1,74	1,94	2,65	2,72	
углеводородам								
$C_{HY}/(C_{AY}+C_{cM})$								

Таблица 3 – Групповой состав образцов сырья крекинга для расчетов с применением математической модели



Рисунок 3 – Выход нефтепродуктов крекинга, октановое число бензиновой фракции в зависимости от состава сырья (расчеты по математической модели)

Расчеты по модели показали, что значительное влияние на выход целевых нефтепродуктов оказывает компонентный состав сырья.

Сырье №5–7 характеризуются наиболее высоким содержанием насыщенных углеводородов (соотношение C_{Hy}/C_{Ay}=1,94–2,72) относительно других типов сырья. Увеличение степени насыщенности сырья при прочих равных условиях, с одной стороны, обеспечивает увеличение выхода целевых продуктов (54,6–55,3 % мас и 24,6–24,8 % мас. – для бензина и жирного газа соответсвенно) и, с другой стороны, снижение октанового числа бензиновой фракции (90–90,3 п.).

Соотношение концентрации насыщенных углеводородов к сумме ароматических углеводородов и смол в сырье изменяется в диапазоне 1,36–2,72 ед. в соответствии с экспериментальными данными. Результаты расчетов, представленные на рисунке 3, показывают рост выхода кокса на сырье в диапазоне от 5,38 до 7,36% мас. Содержание кокса на катализаторе возрастает с 0,58 до 0,79% мас. за счет повышения содержания смолистых веществ.

Сырье №2, №3, №5 и №7 (3,0–4,44 % мас.) характеризуются наиболее высоким содержанием смолистых компонентов. В связи с этим, хотя для сырья №7 содержание насыщенных углеводородов наибольшее, выход целевых продуктов снижается на 0,85 % мас по сравнению с сырьем №6, что соответствует 22,1 и 4,1 тн/сут – для ЖГ и фракции бензина. Это определяется содержанием смолистых соединений в сырье, которое увеличивается с 2,3 до 3,6 % мас, что приводит к увеличению выхода и содержания на катализаторе кокса на 1,45 и 0,16 % мас.

14



Рисунок 4 – Зависимость концентрации кокса на катализаторе от содержания смолистых соединений в сырье

При содержании смол 4,0 и 4,4% мас. (сырье №5 и №2) можно наблюдать более существенное снижение выхода целевых продуктов вследствие интенсивного коксообразования. При повышении концентрации смолистых веществ на 1,8 %мас., наблюдается рост содержания и выхода кокса на катализаторе с 5,48 до 7,36 % мас. и с 0,59 до 0,8 % мас., при этом содержание насыщенных углеводородов в сырье №1 и №2 близки друг к другу. Похожая ситуация прослеживается для сырья составов № 4, №5 и № 6.

Таким образом, согласно представленным результатам (рисунок 4), при изменении состава сырья выход жирного газа изменяется в диапазоне от 22,7 до 24,8 % мас. (65,3 тн/сут)., при этом выход бензиновой фракции изменяется в диапазоне 52,7 – 55,3 % мас. (80,9 тн/сут).

Учитывая влияние смолистых компонентов сырья на выход продуктов крекинга, можно заключить, что наиболее благоприятным сырьем для производства жирного газа и бензина является сырье с высоким содержанием насыщенных углеводородов (№6 и №7). Однако важно учитывать, что сырье №7 с высоким содержанием смол может вызвать ограничения при оптимизации технологическогог режима в связи с интенсивынм коксообразованием.

Расчеты по модели показали, что при повышении $T_{\text{крекинга}}$ от 505 до 540°C степень конверсии сырья увеличивается, а выход целевых нефтепродуктов возрастает до 17,36% мас. – для ББФ и до 9,46% мас. – для ППФ – при температуре 540 °C.

Выход бензиновой фракции достигает экстремума (55,4 % мас.) при температуре и далее понижается, так как происходит увеличение скоростей реакций крекинга с образованим газов, конденсации и коксообразования (рисунок 5). На рисунке 6 виден наибольший выход фракции бензина 55,4% мас., который достигается при 535°C, при этом октановое число составляет – 92,7 п.

Чтобы обеспечить максимальный выход фракции бензина, ППФ и ББФ, важно учесть состав и склонность поступающего сырья к образованию кокса, так как установленные значения температуры не являются оптимальными при его переработке. Для рассматриваемого сырья выход кокса возрастает с 2,95 до 7,13% мас. вследствие увеличения скоростей протекания реакций конденсации и коксообразования.

Более интенсивное коксообразование при переработке высокоароматизированного и высокосмолистого сырья может привести не только к снижению выхода целевых продуктов, но и вызвать существенный подъем температуры в регенераторе при экзотермическом процессе окисления кокса и привести к нарушению теплового баланса системы «лифт-реакторрегенератор» и термической деструкции катализатора.



Рисунок 5 – Зависимость выхода целевых продуктов от Т_{крекинг}

Рисунок 6 – Зависимость ОЧ стабильного бензина от Т_{крекинг}

Так, при переработке сырья №2 с высоким содержанием смол и АУ (4,4 и 36,6 % мас.) выход целевых продуктов существенно ниже (относительно сырья №6 в указанном диапазоне температур): на 0,63–0,96 и 1,41 % мас. (11,2–29,9 и 19,6–43,6 тн/сут) – для ППФ и ББФ и на 2,0 % мас. – для бензиновой фракции, что соответствует 62,2 тн/сут (рисунок 7).



Рисунок 7 – Отношение выхода целевых продуктов от Т_{крекинг} при переработке сырья различного состава

При температуре 537 °C выход фракции бензина не достигает максимального значения, вследствие интенсивного коксообразования. Из-за высокого содержания смол в сырье процесса выход кокса при изменении температуры процесса с 505 до 545°C изменяется в интервале от 4,1 до 9,8 % мас., что значительно превышает допустимые интервалы для изучаемого

объекта (4–8 % мас.). Тепло, которое выделяется при выжиге кокса с поверхности катализатора влияет на количество образовывающегося кокса и температуру катализатора на входе в лифт-реактор. Такие высокие значения по выходу кокса приводит к нарушению теплового баланса процесса вследствие увеличения температуры катализатора на стадии регенерации.

На установке КТ-1/1 секции С-200 согласно технологической схеме часть шлама из фракционирующей колонны направляется в лифт-реактор после ввода сырья через распределяющиеся форсунки, в составе которого входит высокое содержание полициклических АУ, снижения степени коксообразования можно достичь путем корректировки данного параметра (рисунок 8).



Рисунок 8 – Зависимость выхода кокса от температуры крекинга при изменениирасхода шлама в лифт-реактор

Таким образом, проведенные с применением разработанной математической модели численные исследования позволили установить, что изменение состава перерабатываемого сырья главным образом влияет на тепловой режим работы лифт-реактора, выход и качество продуктов. Нахождение преимущественных параметров технологии для работы реактора в зависимости от состава перерабатываемого сырья, является важной задачей для достижения максимального выхода целевых продуктов ЖГ и фракции бензина. Использование математической модели позволяет определить температуры крекинга при работе на оптимальные топливном или нефтехимическом варианте с учетом изменения состава сырья.

Согласно полученным результатам, представленным в таблице 5, установлено, что максимальный выход бензиновой фракции достигается при переработке сырья №6 и №5 без каких-либо существенных ограничений. При этом при переработке высокосмолистого сырья (№2) потребовалось прекращение подачи шлама в лифт-реактор для снижения коксовой нагрузки на регенератор и предотвращения термической деструкции катализатора.

Для высокопарафинистого сырья (сырье №6) нефтехимический режим обеспечивается при организации температур на уровне 534–545°С, выход ППФ и ББФ составил 8,4–11,2 и 15,3–20,1 % мас. в указанном диапазоне изменения температуры, что соответствует 261,2–348,3 и 475,8–625,1 тн/сут.

Существенные ограничения при переработке высокоароматического и высокосмолистого сырья №2 не позволяют организовать нефтехимический режим, направленный на увеличение выхода легких олефинов. При переработке сырья с высоким содержанием насыщенных углеводородов и смолистых компонентов (Сырье №5) требуется прекращение подачи шлама в лифт-реактор, поскольку увеличение «жесткости» процесса способствует интенсивному коксообразованию. Максимально возможные выходы ППФ и ББФ при переработке сырья №5 – 8,3–10,3 и 15,2–18,6 % мас. (258,2–320,3 и 472,7–569,1тн/сут) достигаются при температурах 536–545 °C.

Таблица	5 -	- Оптимальные	режимы	работы	установки	каталитического
крекинга	для	разных типов сы	рья			

Показатель	Сыр	ье №6	Сырье №5		Сырье №2	
Целевой	Бензин	ППФ и	Бензин	ППФ и	Бензин	ППФ и
продукт		ББΦ		ББΦ		ББФ
Температура	533	534–545	535,5	536–545	537	_
крекинга,°С						
Расход шлама,	19	19,18		0	0	—
м ³ /ч						
Выход, % мас						—
(тн/сут):						
– бензина	56,1		54,66		52,6	
	(1744,7)		(1699,9)		(1648,3)	
$-\Pi\Pi\Phi$		8,4–11,2		8,3–10,3		
		(261,2–		(258,2–		
-ББФ		348,3)		320,3)		
		15,3–20,1		15,2–		
		(475,8–		18,6		
		625,1)		(472,7–		
				569,1)		
Выход кокса,	5,5	5,5–7,0	7,7	6,8–7,7	7,4	_
% мас.						

Полученные результаты расчетов легли в основу практических рекомендаций, а также разработанного плана опытно-промышленных испытаний математической модели каталитического крекинга, которые были переданы на ТОО «ПНХЗ». Заключен договор о намерениях.

В <u>заключении</u> обобщены основные результаты работы и сформулированы основные выводы.

Основные выводы

1. Установленные термодинамические и кинетические закономерности реакций каталитического крекинга вакуумного дистиллята из тяжелой казахстанской и западно-сибирской нефти, положенные в основу формализованной схемы, учитывающей реакции с участием высокомолекулярных углеводородов в компоненты топлив и ценные

непредельные углеводородные газы, обеспечивает универсальность и адекватность разработанной математической модели промышленного процесса.

Константы скоростей целевых и побочных реакций процесса 2. выражают кинетические закономерности каталитического крекинга превращений углеводородов с учетом обратимости реакций в зависимости от текущих концентраций и температуры крекинга: с наибольшей скоростью протекают реакции: переноса водорода, которые характеризуются значениями константы скорости 1,97 – 27,11 лс⁻¹моль⁻¹), крекинга высокомолекулярных алканов – 0,33 с⁻¹, крекинга и деалкилирования высокомолекулярных циклоалканов и аренов, характеризующиеся значениями констант скоростей 0,13-0,15 с⁻¹, крекинга непредельных углеводородов с образованием газов – 7,00·10⁻²-0,11 с⁻¹), диенового синтеза, конденсации аренов – 0,45– 0,65 лс⁻¹моль⁻¹ и коксообразования – 0,5 лс⁻¹моль⁻¹. Более низкими скоростями вторичные характеризуются реакции крекинга, деалкилирования И циклизации алканов, непредельных углеводородов и аренов, которые имеют значения констант скоростей порядка 10⁻²с⁻¹.

Вакуумный дистиллят из смеси тяжелой казахстанской и западно-3. сибирской нефти характеризуется высоким содержанием парафинов и смол, что приводит к снижению выхода бензиновой фракции и увеличению выхода кокса при его переработке в процессе каталитического крекинга. Численные исследования, выполненные с применением разработанной математической модели, позволили определить оптимальные условия проведения процесса при переработке сырья с высоким содержанием парафинов и смол. с увеличением температуры крекинга в диапазоне 505-545°C выход жирного газа возрастает с 9,1 до 33,9% мас., для сырья C_{Hy}/C_{Ay}=1,44 и для C_{Hy}/C_{Ay}=2,65 увеличивается с 10,2 до 36,4% мас. С повышением температуры крекинга происходит увеличение выхода кокса из-за интенсивных протеканий реакций коксообразования, сырью с 2,7 до 7,0% мас. – для сырья с $C_{Hy}/C_{Ay}=2,65$ и с 4,1 до 9,8% мас. – для сырья С_{НУ}/С_{АУ}=1,44. Прекращение подачи шлама при переработке высокосмолистого сырья обеспечивает снижение выхода кокса с 3,4 до 8,4 % мас.

4. Установленные закономерности изменения активности микросферического цеолитсодержащего катализатора в зависимости от скорости коксообразования обеспечивают прогнозирование состава и выхода компонентов моторных топлив и ценных углеводородных газов. При увеличении в сырье содержания смол с 2,60 до 4,44 % мас. содержание кокса на поверхности катализатора увеличивается с 0,54 до 1,00 % мас., при этом активность цеолитсодержащего катализатора уменьшается с 0,87 до 0,76, что к снижению выхода бензиновой приводит суммарного фракции И непредельных углеводородов на 7%.

5. Расчеты с применением математической модели обеспечили разработку технических решений, направленных на увеличение выхода бензина, ППФ и ББФ для высокопарафинистого и высокосмолистого сырья. Определены режимы работы лифт-реактора каталитического крекинга,

обеспечивающие получение максимально возможного выхода бензина (52,6-56,1 % мас., что соответствует 1648,3–1744,7 тн/сут) при температуре 533–537 °С и переработке высокопарафинистого и высокосмолистого сырья, а также ППФ и ББФ (8,3-11,2 и 15,2-20,1 % мас., что соответствует 261,2-348,3 и 475,8-625,1 тн/сут) при обеспечении температуры крекинга 534-545 °C с учетом корректировки расхода шлама в лифт-реактор. Существенные ограничения при переработке высокоароматического (36,6% мас.) И высокосмолистого (4,4%) мас.) сырья позволили не организовать нефтехимический режим работы установки каталитического крекинга. При переработке сырья с высоким содержанием насыщенных углеводородов (66,0% мас.) и смолистых (4,0% мас.) компонентов в сырье требуется прекращение подачи шлама В лифт-реактор, поскольку увеличение «жесткости» способствует интенсивному коксообразованию. процесса ΠПΦ И ББΦ при переработке Максимально возможные выходы высокопарафинистого и высокосмолистого – 8,3–10,3 и 15,2–18,6 % мас. (258,2-320,3 и 472,7-569,1тн/сут) достигаются при температурах 536-545 °С.

Основные результаты опубликованы в работах:

1. Назарова Г. Ю., Ивашкина Е. Н., Иванчина Э. Д., Шафран Т. А., Сейтенова Г. Ж., Бурумбаева Г. Р. Разработка технических решений для увеличения выхода бензиновой фракции и газов в технологии каталитического крекинга вакуумного газойля // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2018. – №. 8 – С. 17–24.

2. Burumbaeva G. R. Computer simulator for student training to effective exploitation the catalytic cracking unit / Nazarova G. Y., Shafran T. A., Svarovsky A. Y. // Petroleum and Coal. -2016. -Vol. 58. $-N_{\rm P}1$. -P. 76–82.

3. Burumbaeva G. R. Mathematical model of advanced refining technology adapted to the feedstock conditions of the republic of Kazakhstan / Nazarova G. Y., Ivashkina E. N., Ivanchina E. D., Svarovsky A. Y., Seytenova G. Z. // Petroleum and Coal. -2016. $-Vol. - N_{2}$ 7. -P. 740–745.

4. Burumbaeva G.R. The quantity and amorphicity determination of oxidable coke on the zeolite-containing catalysts of cracking / Burumbaeva G.R. Galina Y. Nazarova, Elena N. Ivashkina, Alexandra A. Oreshina, Eugene K. Vymyatnin, Gaini Zh. Seytenova, Tatyana V. // Petroleum and Coal. $-2019. - N \ge 61(5). - P. 1209-1213.$

5. Burumbaeva G.R. Vacuum Distillate Catalytic Cracking Technology Modelling: Feedstock and Products Composition and Properties Investigation / Galina Y. Nazarova, Elena N. Ivashkina, Alexandra A. Oreshina, Eugene K. Vymyatnin, Gaini Zh. Seytenova, Galiya R. Burumbaeva. Petroleum and Coal. – $2020. - N_{\odot} 62(2). - P. 380-389.$

6. Nazarova G., Ivashkina E., Ivanchina E., Oreshina A., Vymyatnin E., Burumbaeva G. Integrated mathematical modeling of catalytic cracking and zeolite-containing catalyst oxidative regeneration//Petroleum Science and Technology.– 2020. – Vol. 38.– № 12. – P. 754–762.

7. Горбунова А. А., Лоскутова Л. Н., Назарова Г. Ю., Бурумбаева Г. Р. Прогнозирование выхода продуктов с установки каталитического крекинга в зависимости от состава перерабатываемого сырья // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, Томск, 29 Мая-1 Июня 2017. - Томск: Изд-во ТПУ, 2017 - С. 293-294.

8. Кислинская А. А., Назарова Г. Ю., Бурумбаева Г. Р. Разработка математической модели процесса каталитического крекинга смеси вакуумного дистиллята и остатков вторичных процессов // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых, Томск, 21-24 Мая 2018. - Томск: ТПУ, 2018 - С. 374-375.

9. Назарова Г. Ю., Бурумбаева Г. Р. Прогнозирование выхода и качества бензина, жирного газа и кокса с установки каталитического крекинга с учетом группового состава вакуумного дистиллята // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина, Томск, 3-7 Апреля 2017. - Томск: ТПУ, 2017 - Т. 2 - С. 335-337.

10. Бурумбаева Г.Р. Моделирующая компьютерная программа с учетом дезактивации катализатора процесса каталитического крекинга / Бурумбаева Г.Р., Сейтенова Г.Ж., Дюсова Р.М. Свидетельство о внесении в государственный реестр прав на объекты, охраняемые авторским правом программы для ЭВМ №12201, 28.09.2020. Заявка № 75138 от 03.08.2020.

11. Бурумбаева Г.Р. Симулятор программного обеспечения процесса каталитического крекинга / Бурумбаева Г.Р., Сейтенова Г.Ж., Дюсова Р.М. Свидетельство о внесении в государственный реестр прав на объекты, охраняемые авторским правом программы для ЭВМ №12232, 29.09.2020. Заявка № 75333 от 03.08.2020.

12. Назарова Г. Ю., Бурумбаева Г.Р., Сейтенова Г. Ж. Определение группового состава сырья и продуктов процесса каталитического крекинга при переработке вакуумного дистиллята из смеси казахстанской и Западно-Сибирской нефти // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 4–8 Апреля 2016. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – Т. 2. – С. 533–535.

13. Сейтенова Г. Ж., Назарова Г. Ю., Ивашкина Е. Н., Иванчина Э. Д., Бурумбаева Г. Р. Определение технологического режима работы установки каталитического крекинга комплекса КТ-1/1 для увеличения выхода жирного газа и бензина // XVI Сатпаевские чтения: материалы Международной научной конференции молодых ученых, магистрантов, студентов и школьников, Павлодар, 12 Апреля 2016. - Павлодар: ПГУ им. С. Торайгырова, 2016. – Т. 24. – С. 164–172.

14. Nazarova G. Y., Burumbaeva G. R., Seytenova G. Z. The testing of a kinetic model of catalytic cracking in the "C-200" Section of the KT-1/1 Installation of oil refining plants in Kazakhstan // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П.Кулева, посвященной 120-летию Томского политехнического университета, Томск, 17–20 Мая 2016. – Томск: ТПУ, 2016. – С. 513–515.

15. Бурумбаева Г.Р Расчет показателей каталитического крекинга с учетом состава перерабатываемого сырья/ Ивашкина Е.Н., Назарова Г.Ю., Иванчина Э.Д., Бурумбаева Г.Р. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2016663331, 05.12.2016. Заявка № 2016661231 от 24.10.2016.