

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент

Е.Н. Ивашкина

Томск – 2021 год

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. Основные направления совершенствования технологий каталитического крекинга нефтяного сырья.....	12
1.1 Специфика и направления переработки тяжелых нефтяных фракций казахстанской нефти.....	13
1.2 Оптимизация конструкции реакторов каталитического крекинга нефтяного сырья.....	22
1.3 Достижения в области катализаторов крекинга высокомолекулярных нефтяных фракций.....	31
1.4 Механизмы дезактивации цеолитсодержащих катализаторов коксом в процессе каталитического крекинга.....	36
1.5 Современные подходы к моделированию процессов каталитического крекинга с учетом дезактивации катализатора коксом.....	38
1.6 Постановка цели и задач исследования.....	44
Выводы по Главе 1.....	46
ГЛАВА 2. Характеристика объекта исследования.....	47
2.1 Технологическая схема установки КТ-1/1.....	47
2.1.1 Состав и физико-химические свойства сырья процесса каталитического крекинга.....	52
2.1.2 Результаты экспериментальных исследований катализатора крекинга до и после окислительной регенерации.....	58
2.2 Мониторинг работы промышленной установки каталитического крекинга С-200 КТ-1/1.....	62
2.3 Стратегия системного анализа для исследования химико-технологических объектов.....	65
Выводы по Главе 2.....	68
ГЛАВА 3. Разработка математического процесса каталитического крекинга с учетом специфики парафинистого сырья и дезактивации катализатора на	

установке переработки вакуумного дистиллята из смеси тяжелой казахстанской и западно-сибирской нефти.....	69
3.1 Разработка системы дифференциальных уравнений материального и теплового балансов процесса каталитического крекинга на базе установленных термодинамических закономерностей реакций с образованием компонентов ППФ, ББФ и сухого газа.....	69
3.2 Учет дезактивации катализатора процесса каталитического крекинга коксом.....	76
3.3 Установление кинетических закономерностей реакций процесса каталитического крекинга высокопарафинистого вакуумного дистиллята.....	79
3.4 Сопоставление экспериментальных и расчётных данных по модели процесса каталитического крекинга вакуумного газойля.....	81
Выводы по Главе 3.....	83
ГЛАВА 4. Прогнозирование показателей промышленного процесса каталитического крекинга, реализованного на установке КТ-1/1 с применением математической модели процесса.....	85
4.1 Исследование влияния характеристик перерабатываемого сырья на выход и состав продуктов установки каталитического крекинга.....	85
4.1.1 Влияние состава сырья на выход углеводородных газов, бензина и кокса...85	
4.2 Влияние технологических режимов работы установки крекинга на выход и состав продуктов.....	89
4.3 Разработка технических решений по оптимизации работы промышленной установки переработки вакуумного газойля из тяжелой казахстанской и западно-сибирской нефти.....	93
Выводы по Главе 4.....	96
Заключение.....	97
Основные выводы.....	98
Список сокращений и условных обозначений.....	101

Список литературы.....	103
Приложение А.....	118

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В рамках развития Программы индустриализации нефтегазовый комплекс Республики Казахстан сохраняет и укрепляет стратегическое значение для устойчивости экономики на внутреннем и внешнем рынке, а также уделяет внимание расширению сырьевой базы [1]. При этом дальнейшее развитие должно быть направлено на углубление переработки сырья. В связи с вышеуказанной задачей Главы государства с конца 2017 года все три действующих нефтеперерабатывающих завода Казахстана прошли модернизацию для достижения следующих целей:

1. обеспечение в полном объеме качественными нефтепродуктами внутренних потребностей, соответствующих европейским стандартам Евро-4 (K4) и Евро-5 (K5), которые направлены, в первую очередь, на экологическую безопасность;

2. повышение уровня эффективности, достижение конкурентоспособности предприятий при внедрении новых технологий.

Согласно Программе модернизации 3.0 на Атырауском нефтеперерабатывающем заводе (г. Атырау) и на Петро Казахстан Ойл Продактс (г. Шымкент) были введены две новые установки процесса каталитического крекинга, позволяющие напрямую в качестве сырья использовать тяжелые нефтяные фракции с максимальным выходом целевых продуктов.

Актуальной задачей является повышение выхода олефинсодержащего газа и бензиновой фракции в процессе каталитического крекинга. Для обеспечения высокого выхода и качества получаемых нефтепродуктов требуется оптимизация технологических режимов работы действующих установок, основанных на использовании надежных математических моделей.

Такие математические модели базируются на установленных термодинамических, кинетических и гидродинамических закономерностях процесса каталитического крекинга тяжелых нефтяных фракций, а также

учитывают изменение активности катализатора в условиях переменного состава сырья.

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

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'ias, 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.

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.

Научная новизна

1. Установлено, что вакуумный дистиллят из смеси тяжелой казахстанской и западно-сибирской нефти характеризуется высоким содержанием парафинов (56,8–73,1% мас.) и смол (2,60–4,75% мас.), для его переработки по топливному/нефтехимическому варианту, в связи с высокой скоростью коксообразования, требуется корректировка режимов работы лифт-реактора каталитического крекинга для обеспечения стабильной работы цеолитсодержащего катализатора. С повышением содержания смол в сырье каталитического 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 переработке вакуумного дистиллята из смеси 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 ($7,00 \cdot 10^{-2}$ – $0,11$ 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 °С 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 °С 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 и термодинамические закономерности; установлены закономерности дезактивации микросферического цеолитсодержащего катализатора коксом, положенные в основу математической модели, обеспечивающей прогнозирование показателей процесса. Полученные 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 ТПУ и ПГУ им. С. Торайгырова (г. Павлодар, Республика Казахстан).

Методология исследования

Диссертационные исследования проводились на основе стратегии системного анализа и с использованием метода 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 физико-химических методов; расчет термодинамических параметров целевых и побочных реакций с применением 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 вакуумного 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 количеством данных промышленной эксплуатации установки по технологическим режимам ее работы, а 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).

Личный вклад автора заключается в проведении расчетно-экспериментальных 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.

Публикации

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 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников. Диссертация изложена на 123 страницах машинописного текста, содержит 45 рисунков, 18 таблиц, библиография включает 129 источников литературы.

ГЛАВА 1. Основные направления совершенствования технологий каталитического крекинга нефтяного сырья

Во всем мире постоянно растет спрос на моторное топливо, и это восполнение происходит в основном за счет пропан-пропиленовых, бутан-бутиленовых газов, бензина и дизельных топлив [2-4]. С каждым годом происходит рост добычи нефти, связанный с увеличенным спросом потребления готовых нефтепродуктов: в США в 2016г. добыто 541,9 млн. т, а в 2018г. – 669,4 млн. т, в России в 2016г. – 555,9 млн. т, в 2018г. – 563,3 млн. т, в Канаде в 2016г. – 218,0 млн. т, в 2018г. – 255 млн. т, в Казахстане в 2016г. – 77 млн. т, в 2018г. – 90,4 млн. т, в 2019 г. – 90,5 млн. т [5, 6].

В Послании Президента Республики Казахстан 2017 года обозначено направление реализации Программы «Третья модернизация Казахстана», согласно которой «...Глобальная конкурентоспособность, где необходимо заострить внимание на расширение минерально-сырьевой базы и активное проведение геологоразведки и параллельно углубить комплексы переработки сырья...». Основным фактором здесь должно стать повсеместное внедрение элементов Четвертой промышленной революции [7]. Это автоматизация, роботизация, искусственный интеллект, обмен «большими данными» и другие [1, 7].

С целью получения светлых нефтепродуктов и обеспечения высоких экологических показателей продукции, соответствующих требованиям Евро-4 (К4) и Евро-5 (К5), нефтеперерабатывающие заводы Казахстана прошли модернизацию в 2017 году. Модернизация включала в себя мероприятия по внедрению процессов глубокой переработки сырья, среди которых был и каталитический крекинг, который позволяет дополнительно вовлекать остаточное сырье и получать дополнительно ряд светлых нефтепродуктов [8-13].

Каталитический крекинг является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти и в значительной мере определяет технико-экономические показатели современных и перспективных нефтеперерабатывающих заводов топливного профиля.

Эффективность данного процесса зависит от состава перерабатываемого сырья и типа применяемого катализатора. Многочисленные исследования, которые проводятся в настоящее время, направлены на модернизацию действующих и разработку новых установок процесса каталитического крекинга для получения нефтепродуктов с показателями Евро-4 (К4) и Евро-5 (К5).

1.1 Специфика и направления переработки тяжелых нефтяных фракций казахстанской нефти

На нефтеперерабатывающих предприятиях Республики Казахстан работают с сырой нефтью разных сортов.



Рисунок 1.1 – Объем добычи нефти в 2016 – 2019гг. в Казахстане

По представленным данным на рисунках 1.1 и 1.2, добыча нефти и ее переработка в Казахстане с 2016 года по 2019 год выросла в 1,2 раза из-за увеличенного спроса на светлые нефтепродукты.

Характеристика сырья – это совокупность физических и химических свойств. Поэтому два вида сырья с одинаковым интервалом температуры кипения

могут совершенно по-разному проявлять себя при процессе каталитического крекинга, при этом большое влияние состав сырья оказывает на выход получаемых нефтепродуктов.

Таблица 1.1 – Физико-химические свойства казахстанской нефти

№п/п	Наименование	Показатель
1	Плотность, кг/м ³	815,9 – 900,5
2	Температура застывания, °С	от -27 до +32
3	Содержание парафинов, %мас.	2,15 – 23,4
4	Содержание серы, %мас.	0,1 – 1,61
5	Содержание азота, %мас.	0,11 – 0,21
6	Содержание асфальтенов, %мас.	0,09 – 4,2
7	Выход фракций, %:	
	– до 200°С	11,5 – 41,7
	– до 350°С	33,4 – 74,3

Крайне важно понимать свойства сырья и их влияние на работу установки, в то же время устранение сбоев в работе, выбор катализатора, оптимизация установки и последующие оценки эффективности процессов будут напрямую зависеть от свойства сырья.

Одним из ключевых и крупнейших районов Казахстана по количеству месторождений является Мангистауская область. На ее территории разведано около 70 месторождений углеводородного сырья с общими извлекаемыми запасами нефти – 900 млн. тонн, газа – 150 млрд. м³. Самыми крупными месторождениями Мангистауской области являются Узень, Жетыбай, Каражанбас, Северные Бозаши, Каламкас.

Нефть на казахстанских месторождениях разнообразна и по свойствам, и по составу, она характеризуется высоким содержанием твердых парафинов, относительно низким содержанием серы. [14-17].

Согласно представленной таблице 1.1. по физико-химическим свойствам можно сделать вывод, что в Казахстане преобладает высокопарафинистая нефть, в среднем ее содержание составляет от 2,15 до 23,4 % мас., также можно отметить высокое содержание асфальтенов от 0,09 до 4,2 % мас., что в дальнейшем влияет

на протекание реакций с образованием смол и кокса. При этом данную нефть можно считать от малосернистой до сернистой, содержание ее составляет от 0,1 до 1,6 % мас. В то же время выход по фракционному составу, а именно до 350°С высок и необходимо вовлекать во вторичные процессы.



Рисунок 1.2 – Объем переработки нефти в 2016 – 2019гг. в Казахстане

На ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» перерабатывается смесь казахстанской и западно-сибирской нефти. Согласно анализу физико-химических свойств (рисунок 1.3) плотность нефти с 2014 года по 2019 года увеличилась в 1,1 раз, что сказалось на фракционном составе из-за распределения группового состава нефти.

Согласно рисунку 1.4 за указанный период выход светлых фракций до 200°С снизился с 25,0% об. до 21,0% об., но при этом выход фракции до 350°С вырос с 39,0% об. до 44,0% об., в свою очередь, увеличила нагрузку на вторичные процессы нефтепереработки, а именно на каталитические процессы.

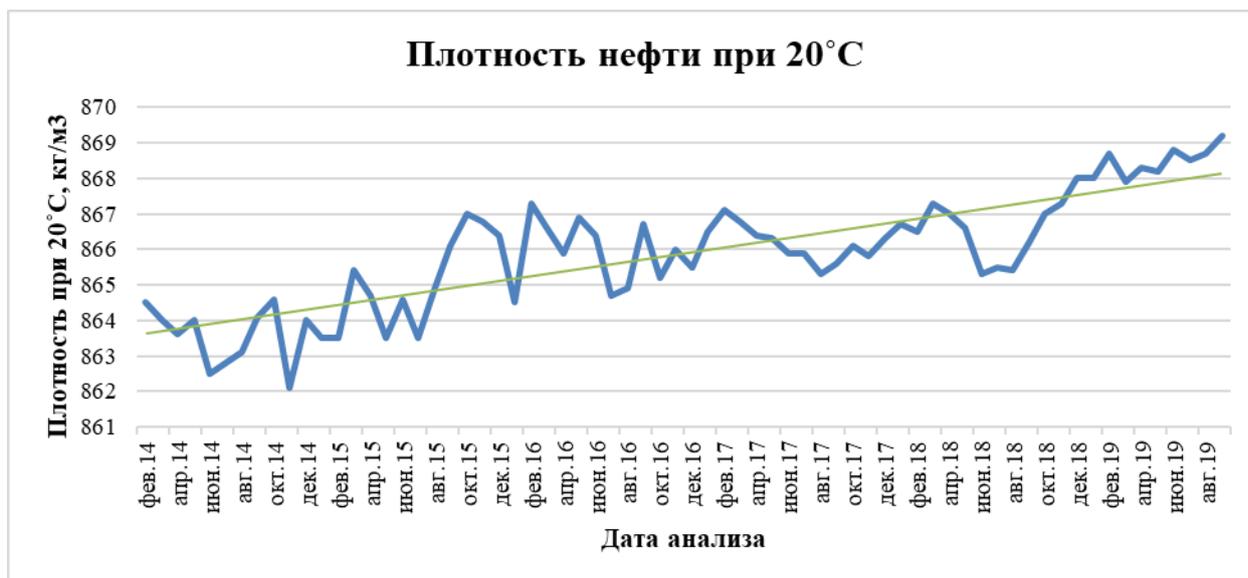


Рисунок 1.3 – Плотность нефти при 20°С в 2014-2019гг.



Рисунок 1.4 – Фракционный состав нефти в 2014-2019гг.

В сырой нефти присутствуют такие металлы как Ni и V. При первичной переработке нефти во время атмосферной перегонки вышеуказанные металлы концентрируются в кубовых остатках, которые перерабатываются, в том числе в процессе каталитического крекинга.



Рисунок 1.5 – Содержание парафинов в нефти в 2014-2019гг.



Рисунок 1.6 – Содержание Ni в нефти в 2016-2019гг.

Данные металлы оказывают негативное влияние на катализаторы крекинга, происходит дезактивация активных центров, и тем самым увеличивается расход катализатора. Предварительная гидроочистка сырья позволяет частично решить эту проблему.

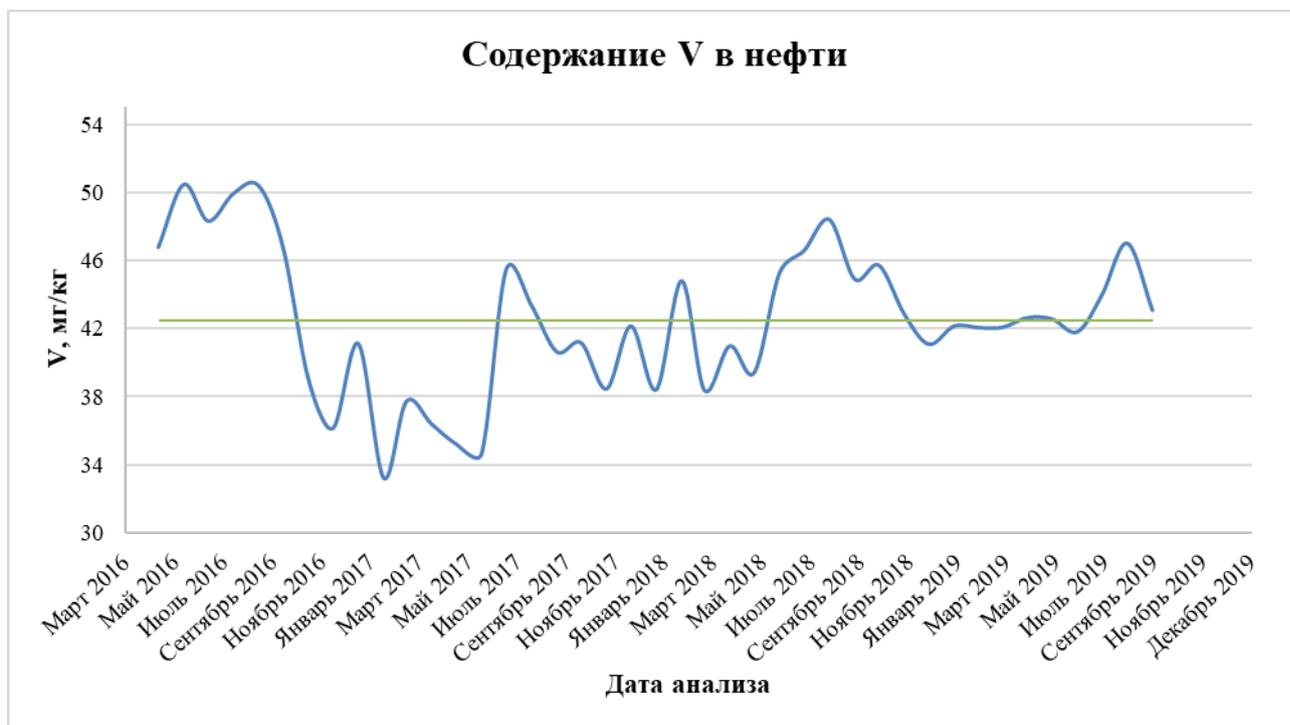


Рисунок 1.7 – Содержание V в нефти в 2016-2019 гг.

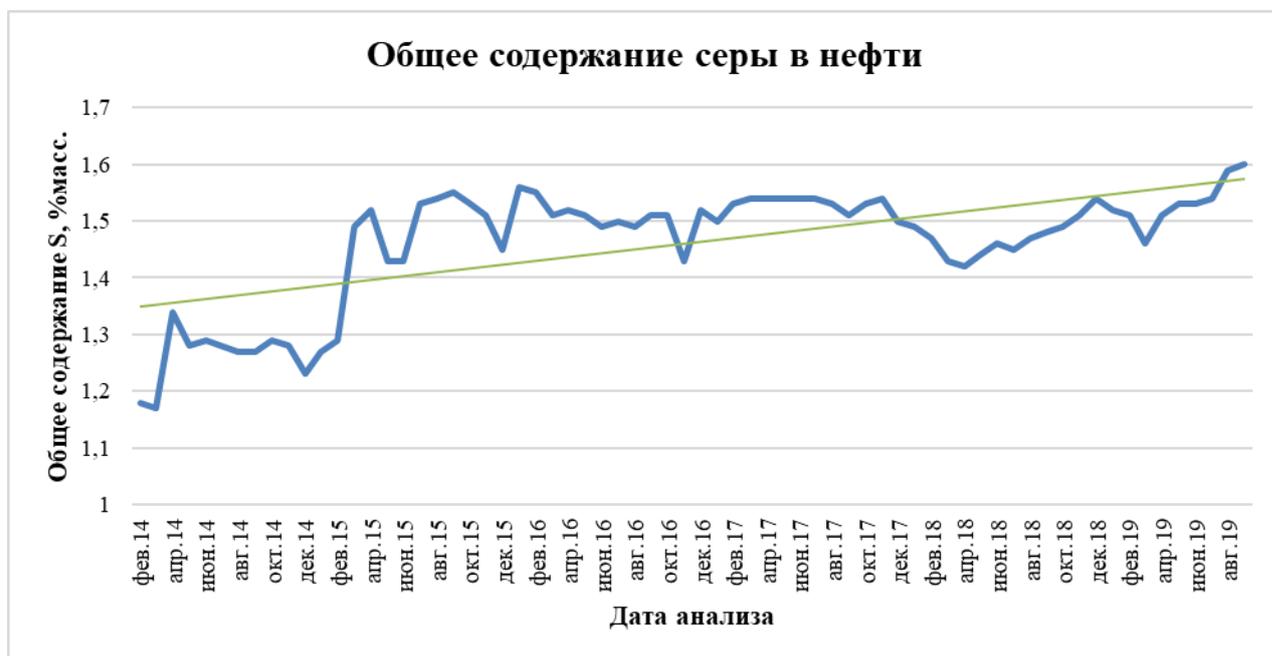


Рисунок 1.8 – Содержание серы в нефти в 2014-2019 гг.

Содержание Ni в нефти за период 2014-2019 гг. согласно рисунку 1.6 заметно уменьшилось с 30 мг/кг до 12,5 мг/кг, содержание V было за 2016 год снижено с 50,2 до 32,0 мг/кг, затем в 2017 произошел рост с 32 до 46 мг/кг, в 2018

году и 2019 году был сначала рост с 47 и далее снижение до 42 мг/кг. Необходимо отметить, что V ускоряет реакции дегидрирования, но в меньшей степени, чем Ni, при этом V проникает во внутреннюю часть катализатора и разрушает его кристаллическую структуру.

По лабораторным данным согласно рисунку 1.8 общее содержание серы в нефти выросло в разы за период 2014-2019 гг. с 1,15 до 1,6% мас., что относит ее к сернистой нефти.

В соответствии нормативного документа СТ РК 1347-2005 «Нефть. Общие технические условия», поступающая потребителям нефть подразделяется на группы, классы, типы и виды в зависимости от физико-химических свойств, степени подготовленности, содержания сероводорода (H_2S) и суммарного содержания метил- и этилмеркаптанов [18].

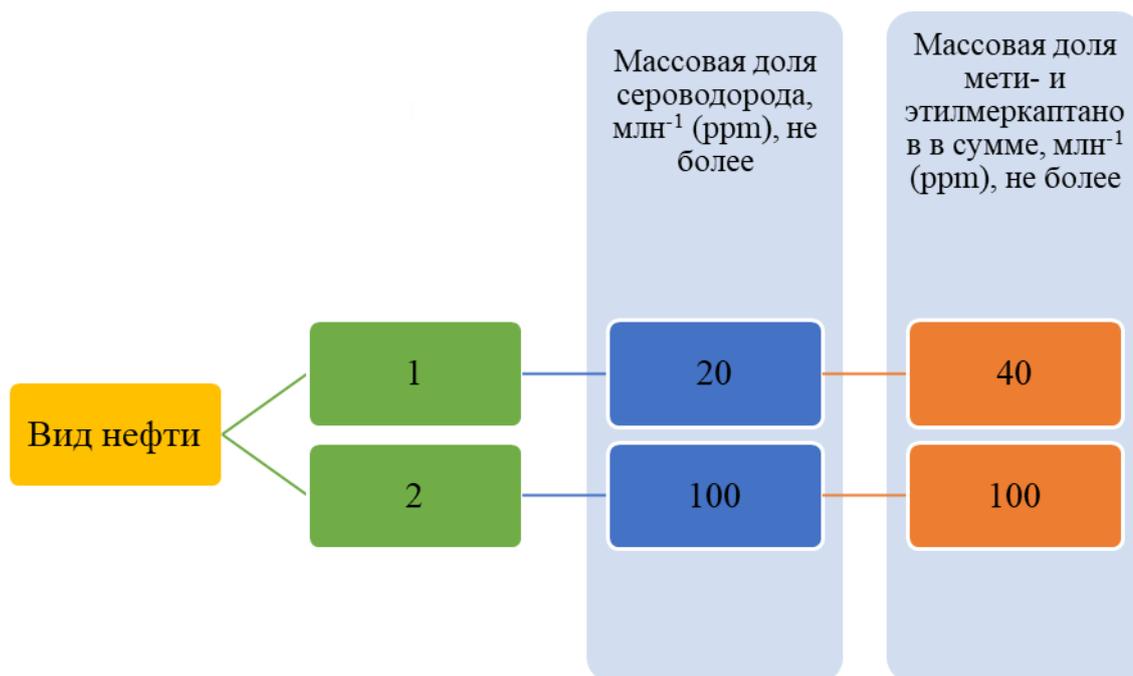


Рисунок 1.9 – Виды нефти

По содержанию массовой доли серы выделяют 4 класса нефти (рисунок 1.10).



Рисунок 1.10 – Массовая доля серы в нефти

Разделяют 5 типов нефти по плотности при 15 °С и при 20 °С (рисунок 1.11).

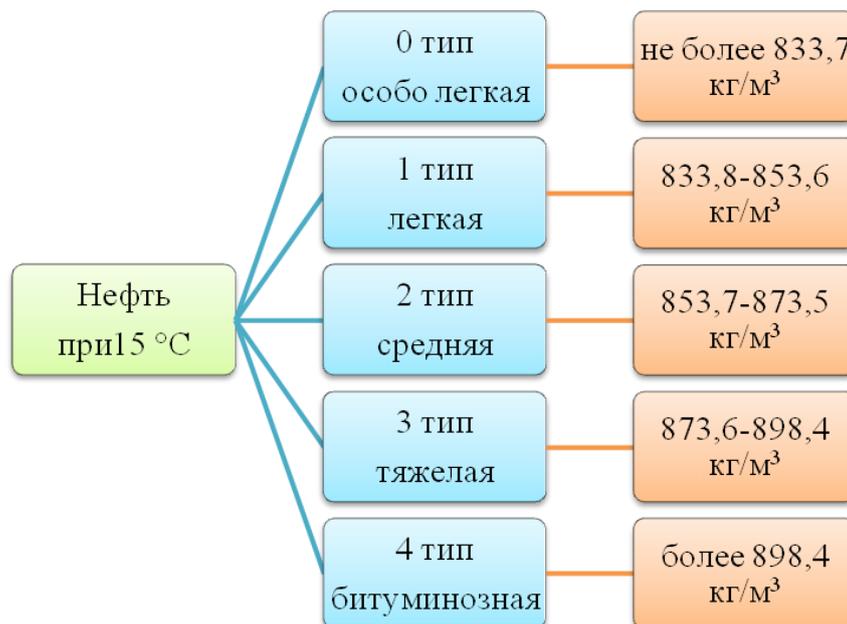


Рисунок 1.11 – Типы нефти

По содержанию массовой доли сероводорода и легких меркаптанов нефти разделяют на 2 вида согласно рисунку 1.9.

Нефть (представлено в таблице 1.2) также подразделяют на три группы по степени подготовки: массовой доли воды, механических примесей, солей, давлению насыщенных паров

Таблица 1.2 – Группы нефти

Наименование показателя	Содержание для группы		
	1	2	3
Массовая доля воды, %, не более	0,5	0,5	1,0
Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³ , не более	100	300	900
Массовая доля механических примесей, %, не более	0,05		
Давление насыщенных паров, кПа (мм. рт. ст.), не более	66,7 (500)		

Подбор катализаторов, оптимизация работы действующих установок и дальнейшая оценка эффективности процессов зависят от состава перерабатываемого сырья [19-24].

Основными направлениями переработки тяжелых нефтяных фракций казахстанской нефти являются: процесс каталитического крекинга, висбрекинг, установка замедленного коксования, установка получения битумов и гидроочистка дизельного топлива. На сегодняшний день в Казахстане эксплуатируются три установки каталитического крекинга [25]:

1. с 1983 г. эксплуатируется установка Г-43-107МЛ мощностью 1250 тыс.т/г., в конце 2017г. мощность установки была увеличена до 1868 тыс.т/г для дополнительного увеличения выхода дизельной фракции;
2. с начала 2018г. ведется эксплуатация установки, лицензиаром которой выступила компания «Axens», мощностью 2400 тыс. т/год;
3. с конца 2018г. ведется эксплуатация установки, лицензиаром которой является компания UOP, мощностью 2 млн. т/год.

На сегодняшний день процесс каталитического крекинга занимает главные позиции среди технологий глубокой переработки нефти в нефтеперерабатывающей промышленности Казахстана.

1.2 Оптимизация конструкции реакторов каталитического крекинга нефтяного сырья

Процесс каталитического крекинга является важной технологией. Процесс каталитического крекинга является значимым показателем для современных и перспективных нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов топливного профиля, эффективность которых влияет на его технико-экономические показатели. Процесс каталитического крекинга позволяет получать компонент высокооктанового бензина с выходом свыше 50% и ценные сжиженные газы. Газодинамический режим контактирования сырья с катализатором влияет на глубину конверсии сырья, который применяется в ректорах с различной конструкцией (рисунок 1.12).

Процесс каталитического крекинга в настоящее время применяют на промышленных установках FCC (непрерывно циркулирующий микросферическим катализатором). На данных установках катализатор проходит поэтапно через зоны каталитического крекинга сырья, окислительной регенерации и десорбции [26].

Для достижения целей по оптимизации работы действующих установок каталитического крекинга создают и внедряют комплекс новейших разработок, таких как распылительные сырьевые форсунки; сепарационное устройство прямоточного реактора; высокоэффективные циклоны для систем пылеулавливания реактора и регенератора и другие [27].

Основными крупными лицензиарами по процессу каталитического крекинга являются следующие компании: KBR; UOP; CB&ILummus; The Shaw Group Inc.; EMRE; Shell Global Solutions International. Данными компаниями постоянно ведутся новые исследования по улучшению конструкции реакторно-регенераторного блока, так как заказчику важно увеличить выходы получаемых

продуктов и уменьшить затраты на потребление энергии, снизить вовлечение свежего катализатора.



Рисунок 1.12 – Типы установок процесса каталитического крекинга

Компания KBR [28-37] за последние 30 лет лицензировала свыше 120 новых установок процесса каталитического крекинга. Предлагаемые KBR новые и модернизированные установки могут вовлекать в переработку следующее сырье: атмосферные газойли; вакуумные газойли; газойли коксования; газойли термического крекинга; нефть, деасфальтизованную растворителями; экстракт с масло блока; остаток установок гидрокрекинга. В конструкцию FCC Ortho flow входит лифт-реактор, отделитель с циклонами, отпарная секция и регенератор с постоянной циркуляцией катализатора по замкнутому циклу между ними. Расположение реакторно-регенераторного блока – вертикально. Данное расположение положительно повлияло на эксплуатационные и экономические показатели, такие как: вертикальный поток катализатора в лифт-реакторе и катализаторопроводах, равномерное распределение катализатора в регенераторе и отпарной секции; высота конвертера; малая занимаемая площадь и малые

требования к конструкции. Для данной установки характерно протекание реакций вторичного крекинга бензина и дистиллята с выходом преимущественно сухого газа. Установка MAXOFIN направлена на максимальную выработку пропилена.

Благодаря установке FCC MAXOFIN для экономических показателей, можно в больших количествах производить этилен для нефтехимической промышленности, так как на обычных установках FCC производительность составляет менее 2% мас., то MAXOFIN выпускает до 8% масс.

Компания Stone&Webster [38-44] представила установку глубокого каталитического крекинга (Deep Catalytic Cracking – DCC).

Установки DCC можно интегрировать в нефтехимический или нефтеперерабатывающий завод. Внедрение процесса особенно целесообразно при наличии простаивающей установки FCC на действующем предприятии (рисунок 1.13).

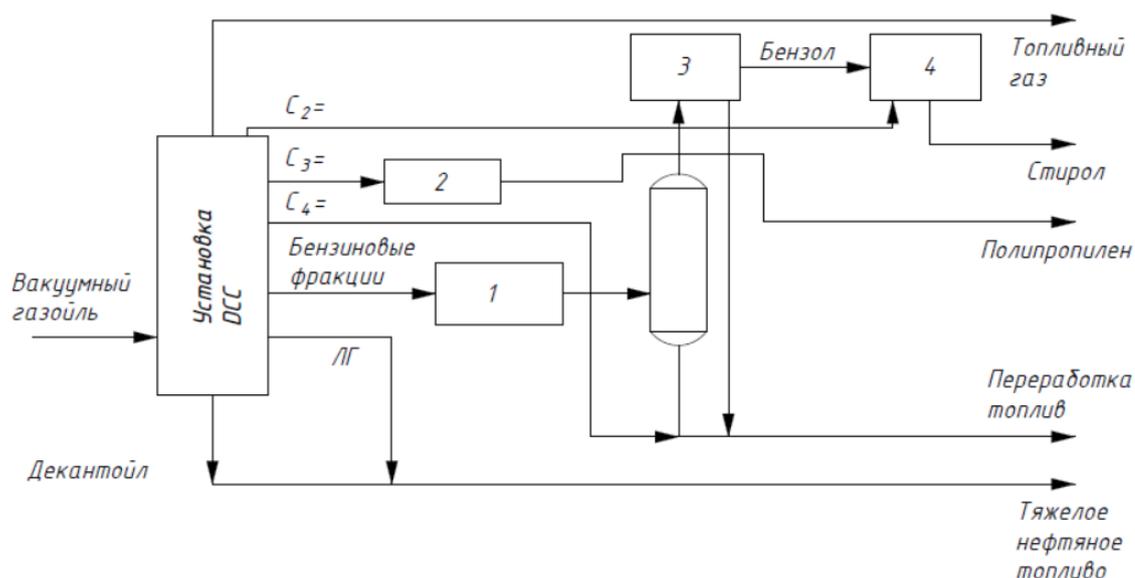


Рисунок 1.13 – Схема производства полипропилена и стирола:

1 – избирательное гидрирование; 2 - полимеризация; 3 – экстракция ароматических УВ+гидрирование; 4 – этилбензол+стирол.

Существует несколько вариантов подобной интеграции. Один из возможных вариантов – использование установки DCC для увеличения производства пропилена на этиленовом заводе. Бензиновые фракции, этан, пропан и бутан этой установки подаются на установку пиролиза для получения

дополнительного этилена. Имеющийся разделитель продуктов можно приспособить для переработки газообразных продуктов DCC. Нефтехимическое предприятие можно целиком перевести на переработку сырой нефти: бензиновые фракции подаются на установку пиролиза, а более тяжелые — на установку DCC.

Для производства полипропилена и стирола установку DCC можно интегрировать в нефтеперерабатывающее предприятие. Примерная схема показана на рисунке 1.13.

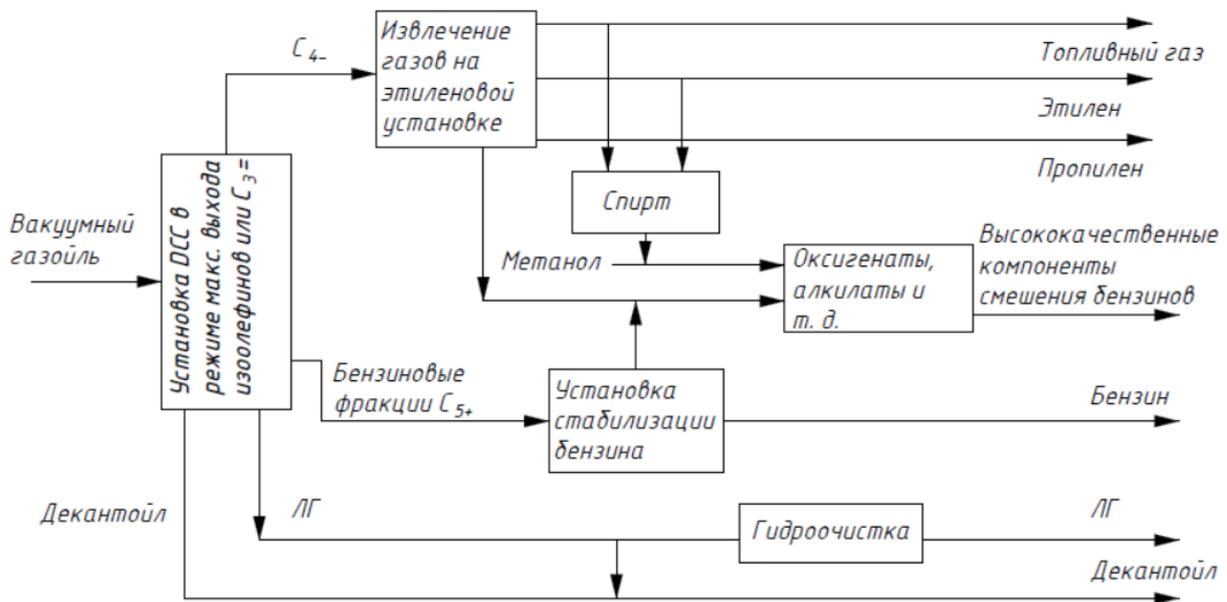


Рисунок 1.14 – Схема производства реформулированного бензина

Другой пример интеграции DCC в целях производства реформулированного бензина показан на рисунке 1.14. Для получения товарных этилена и пропилена в эту схему можно встроить этиленовую установку, в которой применяется технология ARS Stone&Webster.

Одним из наиболее крупных лицензиаров технологии является компания UOP [45-49]. На сегодняшний день данная компания имеет 2 модели реакторно-регенераторного блока с вертикальным расположением, указанным на рисунке 1.13, и раздельным расположением друг от друга, и ее различные модификации (рисунок 1.15).

В различных местах установки применялись двоянные затворы, и в результате получились регенераторы низкого и более высокого давления.

Промышленные данные свидетельствуют о том, что первоначально глубина превращения была низкой на уровне 40-50% об., так как значительная часть реакций происходила в короткой линии подачи катализатора и углеводородов. Далее для модернизации применили реактор низкого давления, который был расположен над регенератором высокого давления. В свою очередь конструкция дала направление потока от плотной фазы к фазе слоя псевдооживленного катализатора, где выход получаемых нефтепродуктов и избирательность по сравнению с предыдущими конструкциями стали гораздо выше.

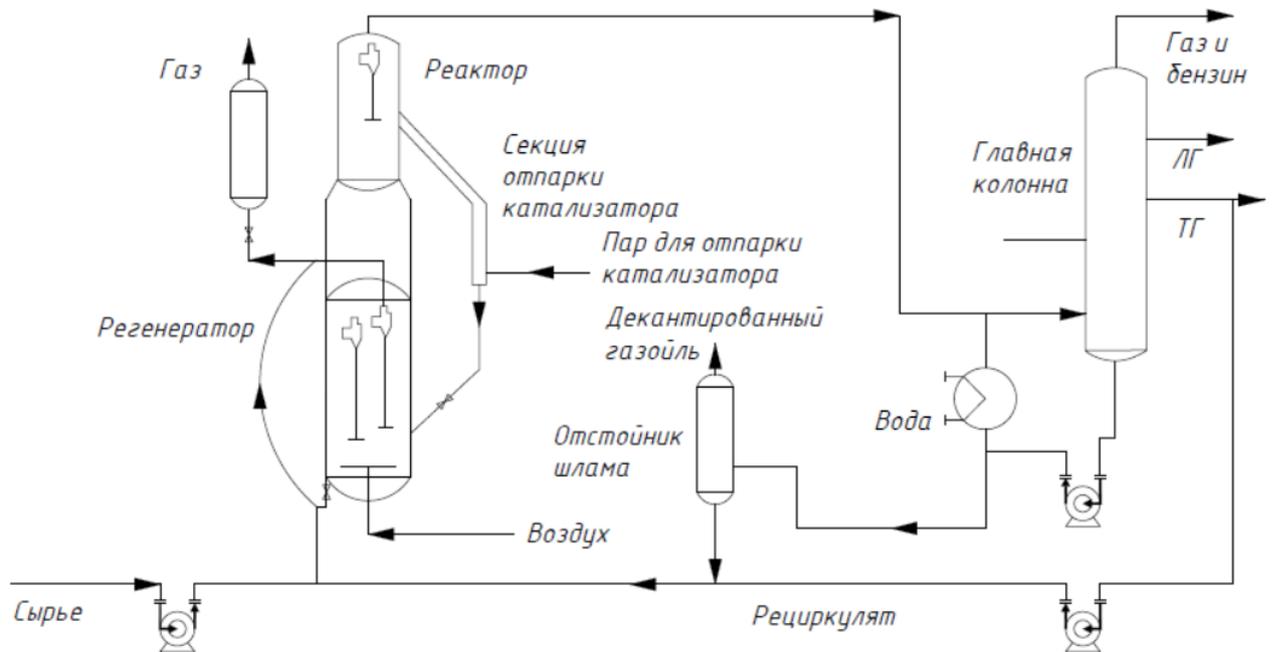


Рисунок 1.15 – Установка FCC UOP с вертикальной компоновкой

В дальнейшем была произведена повторная модернизация, основанная на принципе протекания крекинга в райзере, который нашел огромное применение в промышленности. Данный тип конструкции стал основой для реконструкции действующих установок на многих предприятиях. Промышленные испытания показали большое преимущество применения модернизированной установки по

сравнению с предшествующими. Применение модернизированной установки привело к тому, что реакции крекинга в райзере обеспечили повышенную селективность по бензину и снижение выхода газа и кокса, что, в свою очередь, говорит о снижении интенсивности протекания вторичных реакций крекинга с образованием нежелательных продуктов (рисунок 1.16).

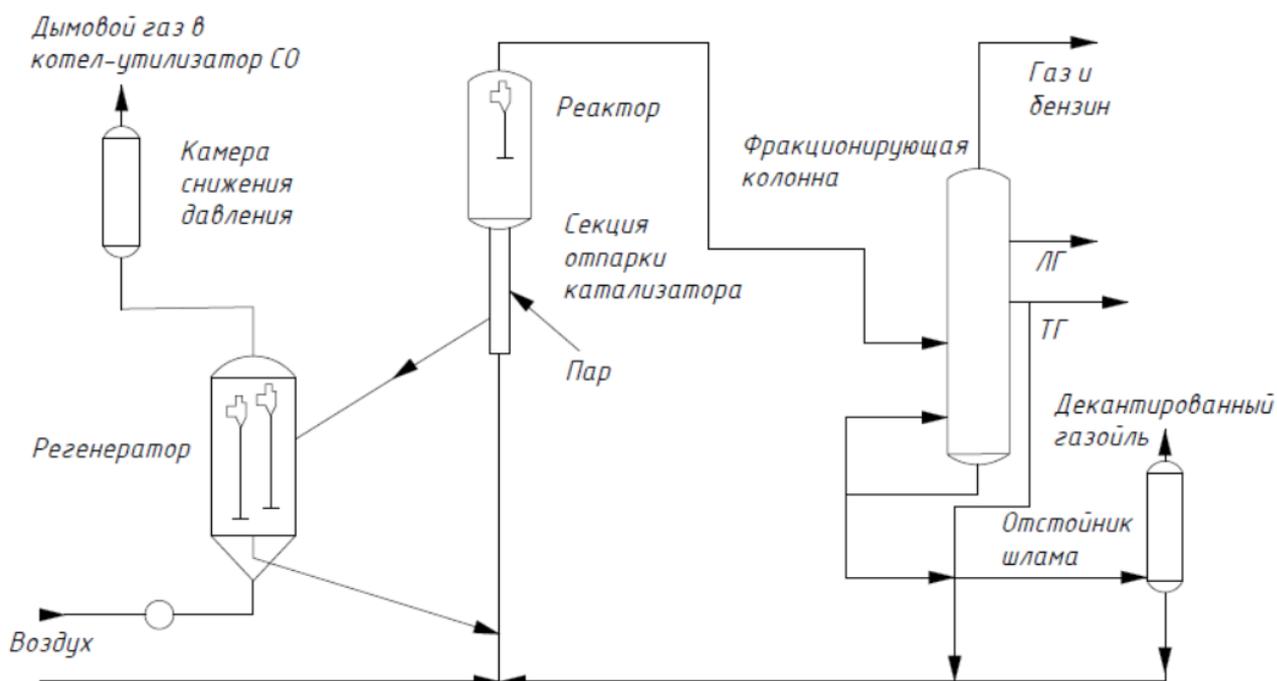


Рисунок 1.16 – Установка FCC UOP с прямоточным райзером

Когда условия реакций стали более «жесткими», в применение вошли вентилируемые райзеры с концевым оборудованием в виде глухо соединенных с ними циклонов. Еще большую селективность обеспечила предварительная отгонка с целью лучшего удержания углеводородов, которые в противном случае через погружные стояки циклонов попадали бы в реактор. Одним из примеров такой избирательной конструкции райзера является система вихревого разделения.

В таких конструкциях фактически достигается принцип полной локализации крекинга в райзере, когда почти все реакции протекают в райзере и его конечном оборудовании. Следующим направлением модернизации реактора стал поиск конструкций для переработки остаточного нефтяного сырья. В поисках

способа эффективной переработки сильно загрязненных остатков Ashl and Oil и UOP решили объединить свои усилия, сосредоточив их на разработке концепции каталитического крекинга в псевдооживленном слое, что могло бы расширить номенклатуру перерабатываемого сырья. Результатом явился процесс преобразования тяжелого сырья. Особенности данной технологии было наличие двухступенчатого регенератора, лучше справляющегося с коксом, выход которого при переработке остатков был повышенным, а также холодильника для контроля температуры регенерации. Согласно тому, что одна ступень работала в режиме полного сжигания, а другая частично, это дало для двухступенчатого регенератора регулирование теплового баланса установки

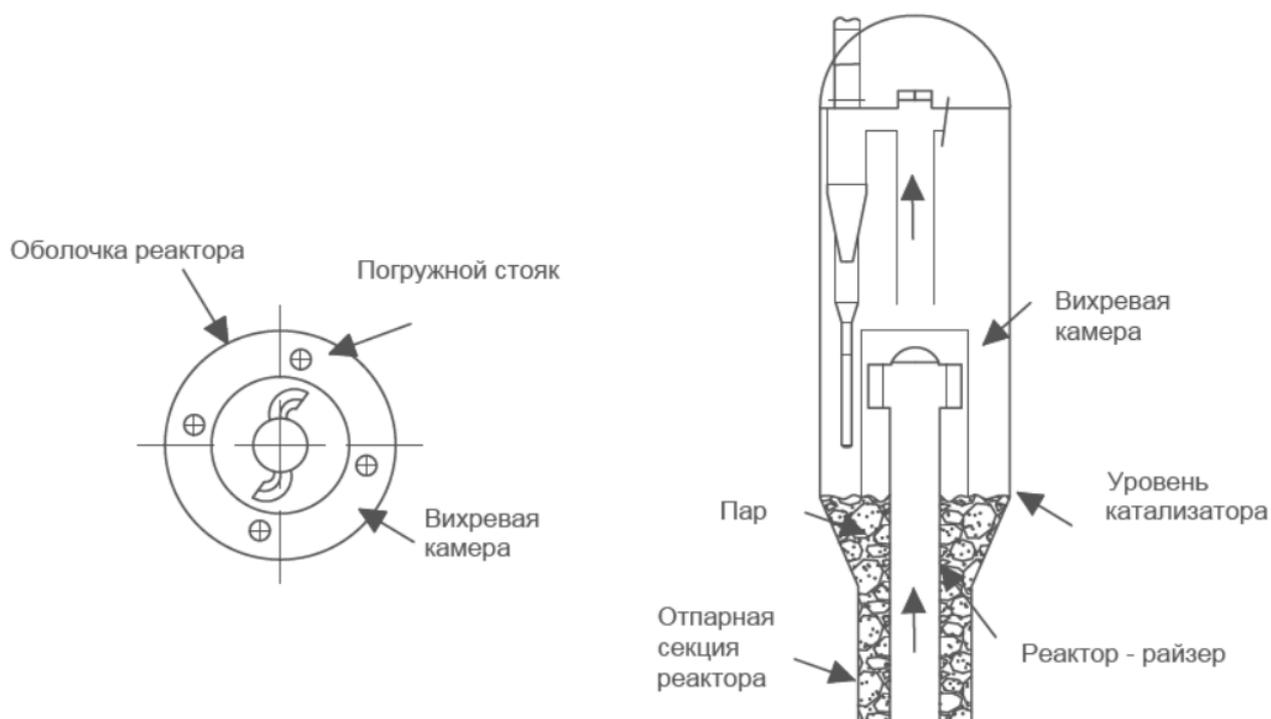


Рисунок 1.17 – Система вихревого разделения VSS компании UOP

Для улучшения избирательности при крекинге в райзере исключительно важен хороший начальный контакт сырья и катализатора (рисунок 1.17). Поэтому уже в течение ряда лет много внимания уделяется улучшению работы распределителя сырья, а также его правильному размещению. Были проведены исследования по определению необходимого количества диспергатора и

требуемого перепада давлений, а также геометрических характеристик различных форсунок для инъекции сырья, которые привели к разработке весьма успешного устройства распределения сырья Optimix. Форсунки подачи сырья — всего лишь одна, хотя и важная составляющая системы распределения сырья. Движение в сторону интенсификации реакций требует еще большего внимания к характеристикам систем распределения сырья современных установок FCC.

Лицензиар технологии каталитического крекинга остатков в псевдооживленном слое (R2R), компания Stone&Webster (S&W) [50-55] совместно с Французским институтом нефти, предлагает процесс, предназначенный для переработки тяжелого остаточного сырья с высоким содержанием металлов. Последние технологические продвижения касались вопросов конечного оборудования райзера, охлаждения паров реагентов, контроля температуры смеси и отпарки катализатора. Дооборудование регенератором второй ступени — эффективный способ переключения действующей установки FCC на переработку остаточного сырья без потери пропускной способности. К настоящему времени уже три установки FCC были модернизированы путем дооборудования регенератором второй ступени, что позволило им перерабатывать более тяжелое остаточное сырьё. В их конструкции сохраняются существующий регенератор в качестве регенератора первой ступени и реактор с отпарной секцией.

Следующее [59] изобретение относится к способу повышения выработки и качества среднего дистиллята из углеводородного сырья. Использование предлагаемого способа позволяет максимизировать производство требуемого продукта.

Так, в патенте [56] предложена конструкция реакционно-ректификационного аппарата периодического действия для осуществления гетерогенных термокatalитических процессов, включающая реакционную кубовую часть и сочлененную с ней разъемным соединением реакционно-ректификационную колонну с катализаторными насадками, отличающаяся тем, что к каждой насадочной секции, выполненной из нержавеющей стали, посредством штуцеров свинчиванием присоединены трубчатые конденсаторы для отбора

светлых нефтяных фракций и расположенные напротив них термочувствительные элементы для фиксирования термодинамических параметров в каталитической секции при исследовании различных катализаторов, а катализаторные секции колонны, разделенные тарельчатыми контактными устройствами, на которых уложены насадки катализатора, чередуются методом сочленения через металлические проставки с пустыми тарелками для конденсации образующихся в процессе крекинга нефти в кубовой части в присутствии твердофазного катализатора восходящих паров и возврата их в секцию насадки твердофазного катализатора, на поверхности которого осуществляются процессы риформинга и изомеризации, что обеспечивает увеличение степени конверсии исходных углеводородов нефти и повышение селективности продуктов, в результате чего увеличивается глубина переработки нефти. При этом выход фракции 34-195°С при использовании данной конструкции не менее 32-35% мас.

Процесс каталитического крекинга является одним из наиболее значимых конверсионных процессов в нефтеперерабатывающей отрасли, так как он включает в себя следующие основные химические технологии [57-58], такие как флюидизация, тепло- и массообмен, а также дистилляция. Установка процесса каталитического крекинга имеет возможность вовлекать малоценные высококипящие виды сырья и получать ценные продукты, газы олефинового ряда, бензиновую и дизельную фракции. На сегодняшний день большое число промышленных установок крекинга проходят модернизацию, а именно осуществляется реконструкция реакторно-регенераторного блока, проводится замена катализаторов на более эффективные. Вместе с тем, при выборе оптимального варианта модернизации действующих установок следует учитывать специфику перерабатываемого сырья.

1.3 Достижения в области катализаторов крекинга высокомолекулярных нефтяных фракций

Как известно, подбором оптимального состава катализатора можно регулировать соотношение скоростей целевых и побочных реакций, добиваясь максимального выхода ценных нефтепродуктов [60-61].

На активность катализатора влияет состав перерабатываемого сырья, особенно металлы, которые являются каталитическими ядами, так как их действие обусловлено необратимой адсорбцией на активных центрах или поверхности пор катализатора.

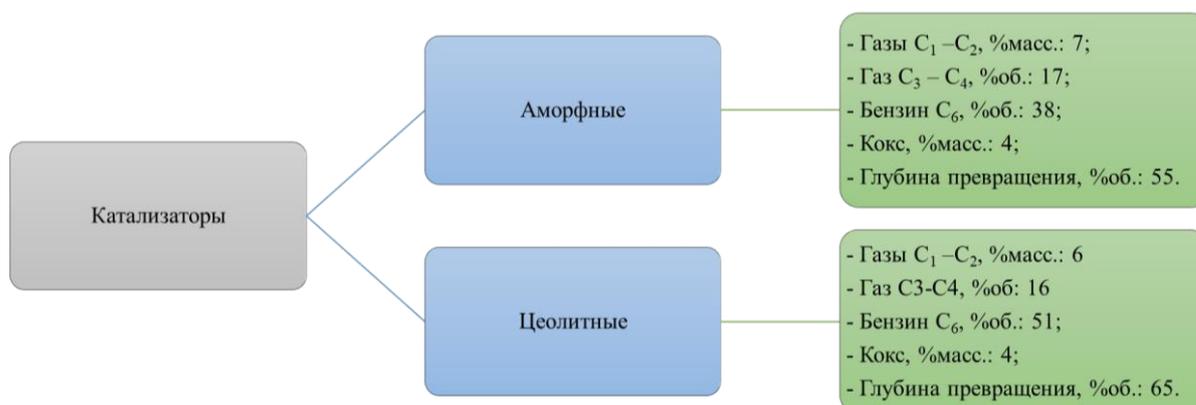


Рисунок 1.18 – Сравнение катализаторов: аморфные и цеолитные [20]

На сегодняшний день в промышленности катализаторы разделяют на три класса (рисунки 1.18, 1.19) [62-64]:

1. кристаллические синтетические алюмосиликатные катализаторы;
2. природные алюмосиликатные (обработанные кислотой) катализаторы;
3. аморфные синтетические алюмосиликаты.

В большей степени в промышленных масштабах применяются катализаторы для процесса каталитического крекинга 1-ого класса или смеси 1-ого и 2-ого классов [63].

Российскими учеными [65-70] по разработке катализаторов для процесса каталитического крекинга были получены следующие результаты.



Рисунок 1.19 – Цеолиты типа Y в катализаторах

Предложен катализатор совместного крекинга нефтяных фракций, включающий цеолит ZSM-5, ультрастабильный цеолит HP3ЭУ и матрицу, состоящую из аморфного алюмосиликата, оксида алюминия и бентонитовой глины, где цеолит ZSM-5 имеет отношение Si/Al от 30 до 80, содержит от 2,0 до 4,0% мас. фосфора, при следующем соотношении компонентов в катализаторе, % мас.: модифицированный фосфором цеолит ZSM-5 8-20; ультрастабильный цеолит HP3ЭУ 15-25; оксид алюминия 15-30; бентонитовая глина 15-30 и аморфный алюмосиликат 16-30. Технический результат – получение высокоактивного катализатора совместного крекинга нефтяных фракций, обеспечивающего высокие выходы легких олефиновых углеводородов. Выход олефинов составляет от 20,2 до 25,2 % мас., кокса от 5,5 до 8,5% мас. при условиях температуры 520-560°C.

Предложен способ переработки промышленной бутан-бутиленовой фракции на катализаторе, включающем модифицированный фосфором цеолит ZSM-5 с отношением Si/Al от 40 до 150 и матрицу, содержащую оксид алюминия, и причем цеолит ZSM-5 содержит от 0,5 до 2,0% мас. фосфора, матрица содержит в своем составе каолиновую глину, при следующем соотношении компонентов в катализаторе, %мас.: модифицированный фосфором цеолит ZSM-5 40- 50; оксид алюминия 20-50; каолиновая глина 20 – 35. Предлагаемый способ крекинга бутан-

бутиленовой фракции включает подачу бутан-бутиленовой фракции в реактор с неподвижным слоем катализатора с весовой скоростью подачи $2,5-5,0 \text{ ч}^{-1}$, при температуре $550-600^\circ\text{C}$. В заявленном способе бутан-бутиленовую фракцию разбавляют инертным газом, в качестве которого может использоваться водяной пар, азот, углекислый газ, в объемном соотношении бутан-бутиленовая фракция: инертный газ 1: (1-5), при этом крекинг бутан-бутиленовой фракции осуществляют на предлагаемом катализаторе. Технический результат – повышение селективности превращения бутан-бутиленовой фракции в этилен и пропилен. Выход $\text{C}_2 - \text{C}_4$ составил $47,2-56,0\%$ мас., кокса $0,2-2,0\%$ мас.

В работе иранских ученых [71] было проведено исследование модифицированного катализатора цеолитом Y, обладающего высокой каталитической активностью и длительным сроком службы, который был успешно подготовлен с использованием последовательных парово-щелочных кислотных обработок. Для повышения каталитической активности синтезированного Y цеолита в процессе конверсии тяжелой нефти использовались различные щелочные агенты (NaOH , Na_2CO_3 и CaCO_3) с различными концентрациями. Физико-химические свойства готовых образцов исследованы с использованием методов РРД, ФЭСЭМ, ЭДХ, твердотельного ^{29}Si и ^{27}Al ЯМР, БЭТ, РФА, ИСП, ФТИР, NH_3 -TPD. Кроме того, свойства осажденного кокса на используемых катализаторах изучались методами FTIR и TGA-DTA. В образцах цеолита Y методом паровой обработки создаются богатые участки с высоким содержанием Si-элементов. Затем Si-элементы легко извлекались из этих богатых щелочами областей с помощью обработки щелочью. Кроме того, кислотная промывка слабым раствором ЭДТА [72-75] привела к удалению извлекаемых элементов из структуры цеолита и открытию пор после обработки паром и щелочью. Комбинация этих обработок стимулировала образование мезопор и улучшение текстурных свойств образцов Y цеолита. Установлено, что структурные и текстурные свойства Y цеолита были сохранены после последовательных обработок. Исследованы каталитические свойства подготовленных катализаторов для процесса каталитического крекинга тяжелой нефти в реакторе с неподвижным слоем.

Независимо от типа щелочного агента, используемого для последовательной обработки, для всех модифицированных катализаторов по отношению к исходному катализатору значительно улучшена конверсия тяжелой нефти и селективность бензина. Испытания каталитической активности показали, что образец, обработанный раствором 1 М CaCO_3 , может обеспечить высокую степень конверсии тяжелой нефти (70%) и высокую селективность по отношению к бензину и керосину (45%). Кроме того, модификация раствором CaCO_3 значительно тормозит образование кокса и увеличивает срок службы катализатора.

В работе японских ученых был исследован фосфор-модифицированный катализатор на основе ZSM-5 (P-ZSM-5), который проявляет каталитическую активность при крекинге алканов с целью получения легких олефинов, таких как этилен и пропилен. Здесь исследовано влияние углеродного числа (т.е. длины цепочки) прямоцепочечных алканов (н-пентан, н-гексан, н-гептан и н-октан) на производство этилена и пропилена каталитическим крекингом над P-ZSM-5 при 923 К или 873 К. Процент н-алканов конвертируется и выход легких олефинов увеличивается с увеличением углеродного числа углеводорода-реагента. В случае крекинга н-октана при 923 К получено 97,1% конверсии алкана и 64,5% суммарного выхода этилена и пропилена. До времени реакции 30 час? катализатор П-ЦСМ-5 оставался стабильным, а н-октановая конверсия - более 91,2% [76].

В статье немецких ученых [77] приведены результаты исследования, которые показали, что алюминизированный Ni мезопористый катализатор MCM-41 может применяться для прямого преобразования этилена в пропилен. Достигнуты подходящая конверсия этилена и хорошая селективность для желаемой молекулы пропена. Катализатор, размещенный в упакованном трубчатом реакторе, был стабилен более 2000 часов. Был проведен анализ реакционной схемы превращения, оценивающий спектр наблюдаемых продуктов, охватывающий широкий диапазон условий эксплуатации. Таким образом, температуру и концентрацию сырья можно рассматривать как значимые параметры, влияющие на распределение продукта. На основе спектров продуктов предлагается модифицированная реакционная схема превращения, включающая

каталитический цикл, который в крекинг добавляет длинноцепочечные олефины. После предыдущих публикаций катализатор показал сильное дезактивирующее поведение. Было отмечено, что условия регенерации (концентрация кислорода и время регенерации) являются важнейшими параметрами, влияющими на долгосрочную стабильность. Также была предложена циклическая работа реактора на этапах дезактивации – регенерация.

Крекинг вакуумного остатка осуществлялся с помощью различных бифункциональных катализаторов [78] в реакторе с кипящим слоем. Al-Sa катализатор показал повышенную селективность крекинга вакуумного остатка. Результаты показали, что выход олефинов C₂-C₄ выше 60,4%, кокса около 5,0% мас., а выход светлых нефтепродуктов выше 84,0% мас. при 650°C с отношением катализатора к нефти 7,0. Кроме того, было обнаружено, что Al-Sa, синтезированный с молярным соотношением Ca/Al 12:7 с добавлением сажи в качестве порообразователя, обладает лучшими свойствами по сравнению с другими катализаторами.

В исследовании арабских ученых было исследовано термическое крекирование [79]. Термическое крекирование паром – это устоявшаяся технология производства легких олефинов, таких как этилен и пропилен. Переход на более легкое сырье на основе этана означает, что производство пропилена из жирного газа крекинга будет ниже, чем соответствующее производство этилена, поэтому необходимо разработать альтернативные технологии производства большего количества пропилена для восполнения дефицита от парового крекинга. В данном обзоре рассматривается технология парового каталитического крекинга, которая сочетает в себе как каталитический крекинг, так и паровой крекинг для максимального увеличения производства легких олефинов. При этом рассматриваются влияние катализатора и технологии с использованием реакторов жидкостного каталитического крекинга для увеличения производства легких олефинов, вследствие чего были получены результаты по выходу олефинов на различных катализаторах: CaO–Al₂O₃, KVO₃–CaO–Al₂O₃ – 52% мас.; Ca₁₂Al₁₄O₃₃ – 52% мас.; MMC-2 – 30-45% мас.; CEP-1 – 37-55% мас.; ZSM-5 – 25-47% мас.

Олефины в качестве объекта исследования использовались более часто, чем парафины одинаковой длины цепи и аналогичного строения [80-81].

Наличие олефинов является основной причиной коксообразования в процессе каталитического крекинга. Олефины являются промежуточными продуктами, их последующий крекинг приводит к образованию короткоцепочечных олефинов, ответственных за отложение кокса на катализаторе. При этом около 27% бутадиена-1,3 [82] может конвертироваться до кокса при его крекинге на натрий-алюминиевых катализаторах типа Y, прокаленных при различных температурах. Установлено [83, 84], что этилен очень прочно адсорбируется на кислотных центрах Бренстеда цеолитов HY даже при низкой температуре. При ее повышении происходит отрыв протона от поверхности катализатора, что было доказано при помощи метода изотопного обмена.

Основной проблемой, возникающей при эксплуатации катализаторов крекинга, является их дезактивация коксом и тяжелыми металлами из сырья.

1.4 Механизмы дезактивации цеолитсодержащих катализаторов коксом в процессе каталитического крекинга

Большинство промышленных каталитических процессов характеризуются резким снижением активности в начальный период времени работы, а затем активность катализатора сохраняет стационарное значение. Селективность образования целевого продукта при этом может увеличиваться, уменьшаться или оставаться неизменной [85].

Различают физическую и химическую природу дезактивации катализаторов (рисунок 1.20). Кокс, отлагающийся на поверхности цеолитсодержащих катализаторов крекинга, характеризуется соотношением H:C, приближающееся к 2 [20], а его свойства зависят от вида катализатора, сырья, условий проведения процесса и способа отпарки.

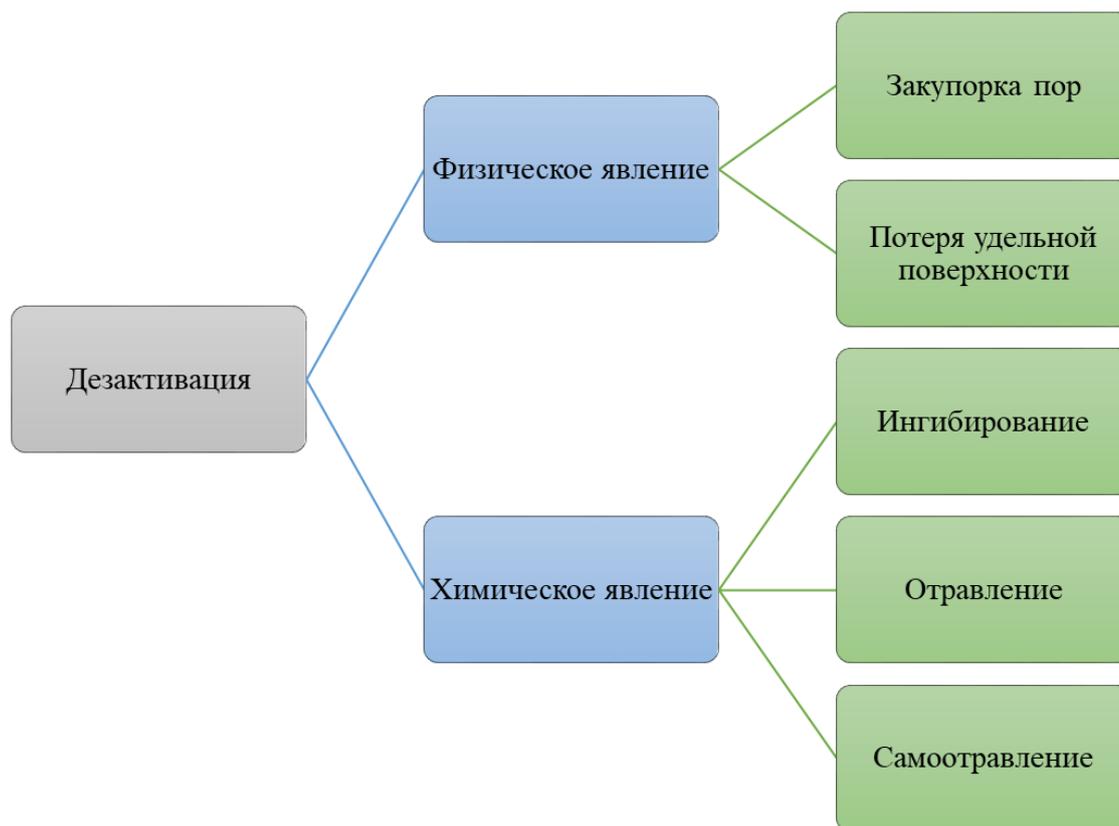


Рисунок 1.20 – Виды дезактивации катализаторов крекинга

Поэтому в процессе каталитического крекинга образуется кокс различных типов в зависимости от механизма его образования (рисунок 1.21). Также следует отметить, что для каждого типа кокса характерен определенный выход в общей массе образующего кокса. Даже накопление около 10% мас. кокса на поверхности катализатора значительно сказывается на активности катализатора. Математическое моделирование позволяет оптимизировать режимы эксплуатации катализаторов крекинга с учетом состава сырья и активности применяемых катализаторов [86-88] с учетом различных механизмов их дезактивации.



Рисунок 1.21 – Классификация механизмов образования кокса [20]

1.5 Современные подходы к моделированию процессов каталитического крекинга с учетом дезактивации катализатора коксом

Кинетические модели дезактивации, основанные на описании процесса отложения кокса на катализаторе, привлекают, прежде всего, наглядностью связи между потерей активности и количеством отлагающегося дезактивирующего агента.

Развивая этот подход к кинетическому описанию процесса отравления катализатора, Фромент [89-91] ввел существенные упрощения в сложную картину реального явления. Он обозначил a_A активность катализатора в основной реакции крекинга и a_C — активность коксообразования. Эти величины можно связать с количеством активных центров, на которых идут указанные реакции:

$$a_A = \left(\frac{C_t - C_{cl}}{C_t} \right)^{n_A}, \quad (1.1)$$

$$a_C = \left(\frac{C_t - C_{cl}}{C_t} \right)^{n_C}, \quad (1.2)$$

где C_t - общая концентрация активных центров, участвующих в процессе;
 C_{c1} - концентрация центров, потерявших активность в результате отравления.

Выражениями (1.1) и (1.2) невозможно пользоваться в практических расчетах, поэтому их заменяют какими-либо другими подходящими функциями, хорошо соответствующими экспериментальным данным. Например, функции (1.3) и (1.4) позволяют связать активность с концентрацией кокса на катализаторе (C_c);

$$a_A = \exp(-a_A C_c), \quad (1.3)$$

$$a_C = \exp(-a_C C_c). \quad (1.4)$$

Выражения для скорости реакций в этом случае имеют следующие виды, представленные в уравнениях 1.5, 1.6:

$$\frac{dC_x}{dt} = r_X^0 a_A, \quad (1.5)$$

$$\frac{dC_c}{dt} = r_C^0 a_C, \quad (1.6)$$

где C_x - доля превращенного сырья;

t- время работы;

$r_{X,C}^0$, — скорости соответствующих реакций при отсутствии коксообразования.

Введя уравнения (1.3) и (1.4) в (1.5) и (1.6) и интегрируя, получим:

$$C_x = \frac{1}{a_A} \ln(1 + r_X^0 a_A t), \quad (1.7)$$

$$C_c = \frac{1}{a_C} \ln(1 + r_C^0 a_C t), \quad (1.8)$$

Выражения (1.7) и (1.8) весьма далеки от ожидавшихся первоначально для данной модели механизма влияния кокса на активность катализатора. Они могут быть использованы для обработки экспериментальных данных и вычисления a_A , a_C , r_X^0 , r_C^0 и, следовательно, для описания профиля коксоотложения и активности катализатора.

Существуют модели дезактивации катализатора процесса каталитического крекинга, основанные на времени проведения процесса.

В простейшем варианте такой модели исходят из предпосылки, что активность катализатора зависит от времени t линейно:

$$a = a_0 - At. \quad (1.9)$$

Дифференциальная форма этого уравнения:

$$-\frac{da}{dt} = A. \quad (1.10).$$

Все эти уравнения успешно применяются в соответствующих случаях. В частности, экспоненциальная форма позволила разработать модели каталитического крекинга.

Приведенные выше функции обобщены в теории, которая постулирует непосредственную связь активности катализатора с концентрацией активных центров на его поверхности C_S в форме:

$$-\frac{dC_S}{dt} = k'_{0d} + k'_{1d}C_S + k'_{2d}C_S^2 + \dots + k'_{md}C_S^m. \quad (11.17)$$

Таким образом, большинство разработанных математических моделей решают задачу прогнозирования показателей процесса каталитического крекинга на основе формирования псевдокомпонентов (фракционный состав, плотность, показатель преломления и др.), без их учета более детального состава сырья и его типа.

В процессе каталитического крекинга для прогнозирования выхода и состава топливных фракций, а также ценных непредельных углеводородных газов требуется описание схемы превращений углеводородов по групповому признаку в соответствии с их молекулярной массой: сухой газ, углеводороды C_3 и C_4 и кокс.

Канадскими учеными [92-96] выполнено исследование, которое описывает влияние соотношения C/O (катализатор/нефть) на активность каталитического крекинга и дезактивацию катализатора. Целью исследования является рассмотрение C/O -эффекта при использовании трех катализаторов FCC с разной активностью и кислотностью. Катализаторы характеризуются кристалличностью, общей кислотностью, удельной площадью поверхности (SSA), температурной запрограммированной десорбцией аммиака (NH_3 -TPD) и пиридиновой хемосорбцией. Прогнозы каталитического крекинга 1,3,5-ТІРВ (1,3,5-

изопропилбензола) проводились на стендовой мини-FCC установке периодического действия CREC (Центр разработки химических реакторов), имитирующей работу лифт-реактора. Все данные были взяты при температуре 550°C с временем контакта 7 с. В каждом эксперименте использовалось 0,2 г из 1,3,5-TIPB с количеством смены катализатора в диапазоне 0,12-1г. Полученное соотношение 0,6-5 г нефти/ г кат показало, что последовательное преобразование 1,3,5-TIPB сначала увеличивалось, затем стабилизировалось и в конце концов умеренно снижалось. С другой стороны, всегда увеличивались кокс и селективность бензола. Таким образом, результаты показывают, что плотность катализатора влияет как на коксование катализатора, так и на его дезактивацию, демонстрируя оптимальное соотношение C/O, что позволяет достичь максимальной конверсии углеводородов в установках FCC. С учетом вышеизложенного, были определены следующие параметры пересчета 1,3,5 TIPB, и селективности продукта были рассчитаны по следующему уравнению:

$$1,3,5 \text{ TIPB Conversion (\%)} = \frac{M_{propylene} + M_{DIPB} + M_{cumene} + M_{benzene} + M_{coke}}{M_{1,3,5 \text{ TIPB}} * 100}$$

$$Product \text{ Selectivity} - M = \frac{Moles_{i,product}}{Moles \text{ of } 1,3,5 \text{ TIPB Converted}}$$

$$Coke \text{ Selectivity} - W = \frac{M_{coke}}{M_{1,3,5 \text{ TIPB}} \text{ Converted}}$$

Настоящее исследование показывает, что ядовитые металлы (Ni, V) могут ускорить разрушение структуры цеолита ZSM-5, создавая более макро/мезопористые дефекты, и что влияние металла на дезактивацию ZSM-5 более выражено при высоких концентрациях металла. Для низких металлов (Ni + V < 4000 ppmw) обширная дезактивация цеолита ZSM-5 не наблюдалась. Более того, низкий каркас алюминия в кристаллической решетке ZSM-5 в сочетании с присутствием фосфора препятствовали полному разложению при дезактивации. Металлы не оказывают существенного влияния на кислотность добавки ZSM-5 по Брэнстеду. Однако кислотность Льюиса была выше для всех металлозагрязненных добавок из-за присутствия никеля. Дезактивация добавок ZSM-5 в установке

циклической дезактивации показала, что оба металла-загрязнителя (Ni и V) равномерно распределены по частицам ZSM-5. Это равномерное распределение было также проверено с помощью присадки ZSM-5 из коммерческой установки FCCU (после процедуры разделения по плотности в коммерческой пробе катализатора). В отличие от базового катализатора FCC (Y), где Ni накапливался на внешней поверхности частиц катализатора Y, в присадках ZSM-5 никель равномерно распределялся по частицам ZSM-5. Эксперименты по растрескиванию гексанов над дезактивированными добавками ZSM-5 показали, что в ZSM-5 с 4000 ppm Ni + V конверсия n-гексана несколько увеличилась, а в ZSM-5 с добавкой, содержащей 12 000 ppm Ni + V, конверсия уменьшилась. Это объясняется изменением кислотности и микропористости цеолита при осаждении металлов. Предполагается, что при 4000 ppm Ni + V было больше центров Льюиса, созданных присутствием никеля, без существенной потери микропористости цеолита и кислотности Брэнстеда, что привело к увеличению конверсии. Увеличение числа центров Льюиса усилило образование ионов карбения C₆, что является механизмом инициирования реакций растрескивания парафина. Кроме того, было показано, что реакции дегидрирования, протекающие на металлических участках частиц ZSM-5, усиливают пути коксования и ароматизации. Это усиление отрицательно сказалось на селективности олефинов сжиженного нефтяного газа, которые являются желательными продуктами, с потерей компонентов бензина. Эксперименты на вакуумном газойле с дезактивированной ZSM-5 с исходными металлами и суммарными концентрациями Ni + V 4000 и 12 000 показали, что при добавлении ZSM-5 увеличение содержания этилена и пропилена было меньшим при более высоких уровнях содержания металлов. С другой стороны, во всех случаях наблюдалось равномерное увеличение количества олефинов C₄. Кроме того, селективность этилена и пропилена снижалась при высоких уровнях загрязнения металлов. Напротив, селективность бутиленов повышалась при высоких металлах ZSM-5, так как на их выход не влияло присутствие металлов, а снижение бензина в этом случае было меньше. Можно сделать вывод, что относительно низкие

концентрации N_i и V на ZSM-5 не оказали существенного влияния на каталитическую активность и селективность присадок ZSM-5.

В диссертационной работе [128] была исследована и предложена параметрическая идентификация математической модели реакторного блока процесса каталитического крекинга. Данная модель была адаптирована к текущему технологическому режиму и проанализирован выход целевых продуктов. Математическая модель учитывала уравнения как реактора, так и регенератора. По полученным результатам при наблюдении за технологическим режимом действующей установки установили, что увеличение выхода целевых продуктов возможен за счет снижения остаточной концентрации кокса на катализаторе. Также разработали методику для вычислительного эксперимента по моделированию процесса реакторного блока с целью исследования алгоритмов управления процессом. Полученные данные были рекомендованы и приняты к использованию на ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез».

В работе [129] по кинетико-математическому моделированию процесса каталитического была создана пяти стадийная модель, учитывающая реальные выходы фракций газообразных и жидких. Данная кинетическая модель последовательна и находится в первом порядке. В кинетической схеме составлены уравнения кинетики и рассчитаны константы для $T=505, 515, 520$ и 525°C , с определением энергией активации и предэкспоненциальных множителей, а также набором стехиометрических коэффициентов. Расчеты по модели показали, что по длине самого лифт-реактора распределение продуктов изменяется по нелинейным кривым, а в реакторе с идеальным перемешиванием – постоянно и максимальный выход таких фракций как ППФ и ББФ получены при 515°C . При этом активность катализатора на основе теории катализа полиэдрами составило 45,2 %масс. Относительная погрешность математической модели составило до 10%, что отражает адекватность модели.

Таким образом, решение наиболее остро стоящих проблем в технологии каталитического крекинга, таких как высокая скорость дезактивации катализаторов коксом и тяжелыми металлами, возможно путем использования надежных

математических моделей, построенных на физико-химической основе и чувствительных к изменению состава перерабатываемого сырья и учитывающих как целевые, так и побочные химические реакции.

1.6 Постановка цели и задач исследования

В связи с необходимостью увеличения выхода светлых нефтепродуктов в процессах переработки тяжелого нефтяного сырья актуальной задачей является повышение эффективности работы действующих установок каталитического крекинга, основным назначением которого является получение углеводородных газов олефинового ряда и бензина. Вместе с тем, при выборе наиболее оптимального варианта переработки вакуумных газойлей важно учитывать специфику перерабатываемого сырья и активность катализатора.

Сырье, которое подвергается переработке на заводах Казахстана, отличается высоким содержанием парафинов до 23-25,4% мас., серы (достигающим 1,61% мас.), высокой плотностью от 815,9 до 900,5 кг/м³, а также выходом фракций, выкипающих до 200 °С от 11,5 до 41,7% об. и выходом фракций, выкипающих до 350 °С – от 33,4 до 74,3% об.

Метод математического моделирования позволяет численным путем оценить эффективность того или иного варианта модернизации действующих установок крекинга, оптимизировать технологический режим работы действующих аппаратов и выполнить прогнозирование их работы с учетом специфики перерабатываемого сырья.

Математическая модель, основанная на термодинамических, кинетических и гидродинамических закономерностях процесса каталитического крекинга тяжелых нефтяных фракций, а также учитывающая изменение активности катализатора, пригодна для решения таких задач.

Цель работы 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.

Выводы по Главе 1

1. На сегодняшний день 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 на установление основных физико-химических закономерностей каталитического процесса. Установленные закономерности являются фундаментом математической модели, учитывающей изменение состава сырья, скорости дезактивации катализатора коксом, параметры технологического режима, а также особенности конструкции лифт-реактора.

2. Важнейшим этапом разработки математической модели процесса переработки тяжелых нефтяных фракций является формализация механизма превращений высококипящих углеводородов и определение кинетических параметров процесса, так как это дает возможность прогнозирования показателей процесса при изменении состава сырья. Формализация механизма химических превращений основывается на результатах экспериментальных исследований по определению физико-химических свойств, состава сырья и продуктов крекинга, а также результатах детального термодинамического анализа процесса каталитического крекинга.

ГЛАВА 2. Характеристика объекта исследования

В качестве объекта исследования изучался процесс глубокой переработки нефти – каталитический крекинг (гидроочищенный вакуумный дистиллят).

В качестве исходного материала применялись образцы гидроочищенного вакуумного дистиллята, продукты процесса каталитического крекинга: газы олефинового ряда, нестабильный бензин фракции 195–340°С, фракции >420°С, образцы свежего, регенерированного и закоксованного микросферического цеолитсодержащего катализатора из реакторно-регенератного блока, что послужили основой проведения диссертационного исследования. Также в исследовании проанализированы параметры операционных окон (технологический режим работы) реакторно-регенераторного блока за длительный период его фактической работы.

2.1 Технологическая схема установки КТ-1/1

Процесс каталитического крекинга реализован в составе производства глубокой переработки мазута на С-200 установки КТ-1/1 (рисунок 2.1).

В качестве сырья процесса каталитического крекинга служит гидроочищенный вакуумный дистиллят с С-100. Сырье, пройдя через фильтрацию, попадает на форсунки, расположенные вокруг лифт-реактора Р-201. Далее водяной пар среднего давления по коллектору проходит через сепаратор сырьевого пара, где пар осушается и подается на распыл сырья в сырьевые форсунки и на форсунку шлама тоже.

В Р-201 лифт-реакторе сырье, проходя по потоку, смешиваясь с паром, далее контактирует с восходящим потоком катализатора после регенерации из регенератора Р-202.

При контакте с горячим катализатором происходит испарение жидких нефтепродуктов. Пары нефтепродуктов, продвигаясь по прямоточному реактору Р-201 в смеси с катализатором, подвергаются каталитическому крекированию.

Продукты вместе с катализатором поступают в верхнюю часть прямого реактора, оборудованную баллистическим сепаратором, где происходит отделение продуктов крекинга от катализатора. Далее парогазовая смесь продуктов крекинга из отстойной зоны реактора Р-201 поступает в шесть циклонов со спиральным вводом, где происходит окончательное улавливание частиц катализатора, унесенных потоком продуктов реакции. После этого продуктовая смесь направляется в сборную камеру реактора и далее на разделение во фракционирующую колонну К-201.

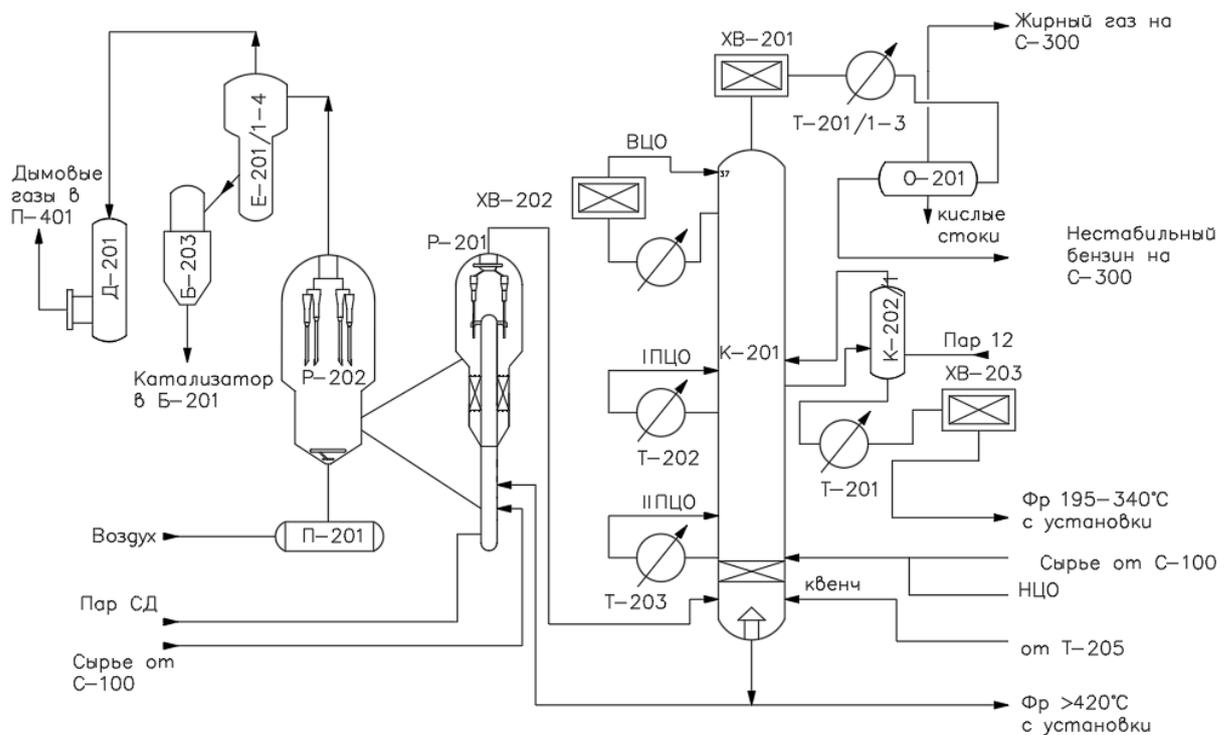


Рисунок 2.1. – Упрощенная схема процесса каталитического крекинга комплекса глубокой переработки мазута

Уловленная катализаторная пыль по спускным стоякам циклонов возвращается в кипящий слой реактора. Пылевозвратные стояки циклонов прикрыты снизу вертикальными клапанами-хлопушками, которые открываются при небольшом давлении столба катализатора. Данные клапаны препятствуют проникновению паров сырья через стояки в циклоны.

Катализатор с адсорбированными на его поверхности продуктами крекинга поступает в отпарную зону реактора (или зону десорбции), которая оборудована насадками. В зоне десорбции осуществляется отпарка адсорбированных смолистых нефтепродуктов из катализатора водяным паром низкого давления, который подается под насадку в конусную часть реактора.

Отработанный катализатор непрерывно выводится из реактора Р-201 по катализаторопроводу и поступает в нижнюю часть регенератора Р-202. Регенерация катализатора в Р-202 осуществляется за счет выжига кокса с наружной поверхности и из внутренних пор катализатора воздухом, поступающим через общий распределительный коллектор внутри регенератора Р-202. Нагретый воздух поступает в специальные устройства внутри регенератора, которые распределяют воздух в кипящем слое катализатора по всему объему регенератора, что обеспечивает глубокую регенерацию катализатора. Регенерированный катализатор из регенератора Р-202 по катализаторопроводу самотеком поступает на смешение с сырьем в лифт-реактор реактора Р-201. Для поддержания оптимальной активности равновесного катализатора, циркулирующего в системе реакторно-регенераторного блока, технологической схемой предусмотрена подпитка свежим катализатором системы реакторно-регенераторного блока из бункера Б-202 через бункер-дозатор Б-205 мерными порциями.

С верха колонны К-201 ректификат (углеводородный газ, нестабильный бензин, водяной пар) поступает в аппарат воздушного охлаждения, где конденсируются пары бензина и водяного пара. Затем газоконденсатная смесь поступает в доохладители, где охлаждаются оборотной водой первой системы. После этого газоконденсатная смесь поступает в газоводоотделитель О-201, где происходит разделение на жирный газ, нестабильный бензин и воду.

Жирный газ и нестабильный бензин из О-201 поступает в секцию С-300 для дальнейшего разделения на сухой газ, пропан-пропиленовую и бутан-бутиленовую фракции, а также на стабилизацию бензина.

В ректификационной колонне К-201 предусмотрено четыре циркуляционных орошения:

- верхнее циркуляционное орошение – ВЦО (циркулирующая нефтя);
- первое циркуляционное орошение – I ПЦО (легкий циркулирующий газойль);
- второе циркуляционное орошение – II ПЦО (циркулирующий тяжелый газойль);
- нижнее циркуляционное орошение – НЦО (шлам).

Шлам от насосов поступает в теплообменники Т-205/1,2, где охлаждается потоком гидрогенизата, и возвращается в колонну К-201 в качестве нижнего циркуляционного орошения и квенча. Гидрогенизат в теплообменник Т-205/1 поступает от Т-202. Температура гидрогенизата на выходе из Т-205/1 контролируется, регистрируется и регулируется расходом шлама из Т-205/1. Технологической схемой предусмотрена подача шлама насосами на шламовую форсунку реактора Р-201.

Фракция 195-340°С с низа К-202/1 поступает на прием насосов и откачивается через межтрубное пространство теплообменника Т-201, затем поступает в секции аппарата воздушного охлаждения ХВ-203 и выводится с установки как котельное топливо либо как компонент гидроочищенного топлива секции С-100 или негидроочищенного топлива секции С-001 комплекса КТ-1/1.

Предусмотрена также подача фракции 195-340°С в линию атмосферного газойля установки ЛК-6У в узел смешения с гудроном секции С-001 комплекса КТ-1, расположенным на узле ввода №2.

Материальный баланс процесса каталитического крекинга представлен в таблице 2.1.

Таким образом, выход отдельных получаемых нефтепродуктов варьируется в достаточно широком диапазоне согласно режиму работы установки (таблица 2.2).

Для достижения цели исследования применялся комплексный подход, основанный на проведении как экспериментальных, так и численных исследований, направленных на установление основных закономерностей изменения выхода и состава продуктов крекинга в зависимости от условий проведения процесса, а также выявление «узких» мест производства.

Таблица 2.1 – Материальный баланс процесса каталитического крекинга и получаемых нефтепродуктов секции С-200

Параметр	Получаемые продукты
<ul style="list-style-type: none"> • Поступило: • Гидроочищенный вакуумный дистиллят • Получено: • Сухой газ • ППФ • ББФ • Стабильный бензин • Фракция 195-340°C • Фракция >420°C • Кокс выжигаемый 	<ul style="list-style-type: none"> • 100 • 3,4-5,5 • 5,7-6,5 • 12,9-16,1 • 49,9-54,2 • 8,0-13,9 • 2,7-8,8 • 3,8-6,4

Таблица 2.2 – 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 в реактор, °С	177-300
Суммарный расход водяного пара на распыл сырья, кг/ч	Не менее 2400
Расход пара в захватное устройство лифт-реактора, кг/ч	Не менее 4400
Расход пара в захватное устройство лифт-реактора, кг/ч	Не более 23000
Расход шлама в реактор, м ³ /ч	Не более 20
Расход водяного пара на шламовую форсунку, кг	Не менее 40
Расход водяного пара в верхний барботер зоны десорбера, кг/ч	Не более 900
Расход водяного пара в средний барботер зоны десорбера, кг/ч	Не более 4950
Расход водяного пара в нижний барботер зоны десорбера, кг/ч	Не более 900
Расход водяного пара в купол реактора, кг	Не более 500
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

2.1.1 Состав и физико-химические свойства сырья процесса каталитического крекинга

Для исследования и получения экспериментальных данных о составе и физико-химических свойствах перерабатываемого сырья в процессе каталитического крекинга использованы следующие методы:

1. ГОСТ 31072-2002 «Нефть и нефтепродукты Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром» для определения плотности сырья гидроочищенного вакуумного дистиллята и нефтепродуктов процесса каталитического крекинга;

2. ASTM D 1160–2010 «Определение фракционного состава тяжелых и остаточных нефтепродуктов» для определения фракционного состава гидроочищенного вакуумного дистиллята процесса каталитического крекинга;

3. ГОСТ 32139-2013 «Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии» для определения массовой доли серы в гидроочищенном вакуумном дистилляте и получаемых нефтепродуктах в процессе каталитического крекинга;

4. ГОСТ 20284-74 «Нефтепродукты. Метод определения цвета на колориметре ЦНТ» указывает на нахождение смолистых веществ в поступаемом сырье на переработку;

5. Жидкостно-адсорбционный хроматографический метод анализа с применением силикагеля марки АСКГ (размер зерен 0,2–0,5 мм) для разделения тяжелых фракций сырья и продуктов процесса спиртобензолные на смолы, насыщенные и ароматические углеводороды;

6. ГОСТ Р 52714-2007 «Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии» для определения углеводородного состава бензинов процесса каталитического крекинга с применением хроматографа «ХРОМАТЭК-КРИСТАЛЛ 5000» исполнение 2 с пламенно-ионизационным детектором, программного обеспечения «Хроматэк Аналитик», капиллярной колонки ДВ-1, 100·0,25·0,5);

7. ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности» для определения плотности сырья, бензиновой фракции процесса каталитического крекинга;
8. ГОСТ 2177-99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава;
9. ГОСТ 14920-79. Газ сухой. Метод определения компонентного состава;
10. ГОСТ ISO 20884-2016 Нефтепродукты жидкие. Определение содержания серы в автомобильных топливах. Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии с дисперсией по длине волны;
11. ГОСТ 32340-2013 (ISO 5163:2005) Нефтепродукты. Определение детонационных характеристик моторных и авиационных топлив. Моторный метод;
12. ГОСТ 10679-2019 Газы углеводородные сжиженные. Метод определения углеводородного состава.

С использованием вышеперечисленных лабораторных методов определены основные показатели и физико-химические свойства гидроочищенного вакуумного дистиллята и продуктов процесса.

Основные физико-химические показатели сырья процесса (таблица 2.3) изменяются в широком диапазоне по фракционному составу ($T_{50\%}=406,5-437$) и в менее широком диапазоне по показателям плотности ($880,8-895,6$ кг/м³).

Таблица 2.3 – Основные физико-химические свойства гидроочищенного вакуумного дистиллята процесса каталитического крекинга С-200 КТ-1/1

Фракционный состав	Значение
Плотность при 15 °С, г/см ³	0,880 – 0,8956
Коксуемость, %	0,015 – 0,24
Тнк, °С	289 – 325
10%	333 – 376
50%	404 – 437
90%	481 – 505
95%	500 – 531
Конец кипения	515–549

Существенное изменение наблюдается для показателей температуры выкипания 95 % фракции и конца кипения ($T_{95\%}=500-531$ °С и $T_{кк}=515-549$ °С). На представленном рисунке 2.2 видно, что выход фракции, выкипающей при 350 °С и 500 °С, существенно изменяется.

С увеличением плотности сырья и температуры кипения сырья возрастает показатель преломления фракции, у данного гидроочищенного вакуумного дистиллята он варьируется от 1,485 до 1,500, что свидетельствует об изменении группового состава сырья и увеличении соотношения С:Н. При одном и том же числе углеродных атомов в молекуле показатель преломления возрастает в ряду: парафиновые углеводороды – олефины – нафтеновые углеводороды — ароматические углеводороды.

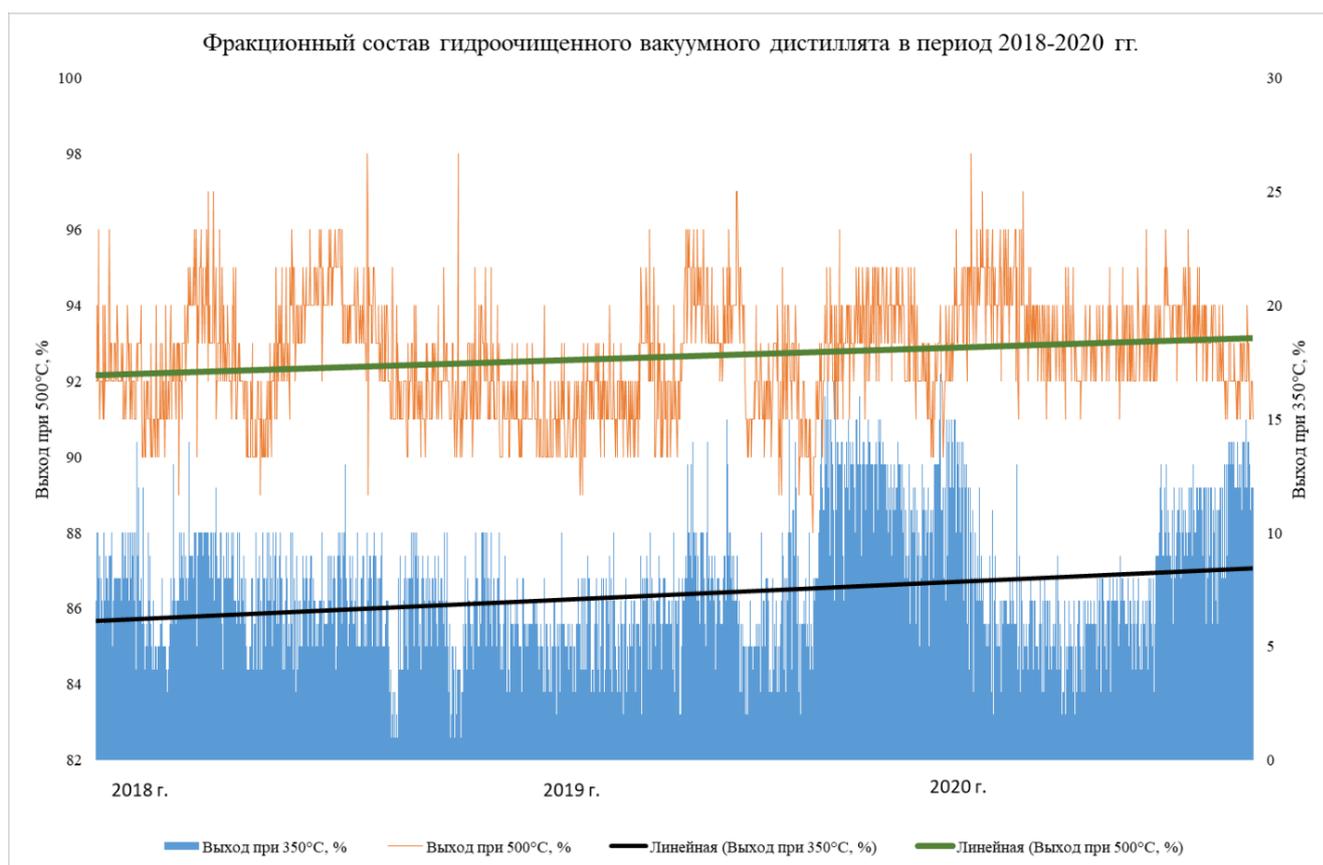


Рисунок 2.2 – Фракционный состав гидроочищенного вакуумного дистиллята в период 2018-2020 гг.

Определяющую роль играет групповой состав перерабатываемого сырья. Поэтому были проведены лабораторные исследования с целью определения группового состава гидроочищенного вакуумного дистиллята.

Разделение сырья процесса каталитического крекинга на алканы и циклоалканы – насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды и смолы – было осуществлено методом жидкостной хроматографии.

По полученным результатам, представленным в таблице 2.4, экспериментальные исследования показали, что состав перерабатываемого сырья изменяется существенно по содержанию насыщенных углеводородов от 57,7 до 73,1 % мас. При этом указанные углеводороды легко поддаются крекингу и дают наибольший выход газообразных углеводородов, а именно пропан-пропиленовой, бутан-бутиленовой фракции. Следует отметить, что при крекинге ароматических дистиллятов октановое число бензиновой фракции повышается, содержание ароматических углеводородов в гидроочищенном вакуумном дистилляте колеблется в диапазоне от 23,3 % мас. до 39,7 % мас. [117-118].

Таблица 2.4 – Результаты экспериментальных исследований группового состава сырья процесса каталитического крекинга

Характеристика	Содержание, %мас.				
	№1	№2	№3	№4	№5
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
ЦНТ, ед.	4,5	5,0	3,5	4,0	2,0

Высокое содержание смол в сырье каталитического крекинга приводит к интенсивному коксообразованию на поверхности катализатора. По приведенным экспериментальным данным их содержание составляет от 2,60 до 4,75 % мас., что также подтверждается определением цвета на цветоколориметре: чем выше содержание смолистых компонентов в сырье, тем оно темнее и выше значение

ЦНТ. Сырье №5 характеризуется высоким содержанием смолистых компонентов наряду с высоким содержанием насыщенных углеводородов.

Полученные физико-химические параметры и групповые составы нефтепродуктов установки процесса каталитического крекинга представлены в таблицах 2.5 и 2.6.

Таблица 2.5 – Физико-химические свойства жирного газа и бензиновой фракции с секции С-200

Параметры		Значение
Групповой состав		
Жирный газ	Общая массовая доля метана, этана и этилена, %мас.	4,53-12,78
	Общая массовая доля пропана и пропилена, %мас.	15,48-45,56
	Общая массовая доля бутана и бутиленов, %мас.	13,98-24,04
	Общая массовая доля C ₅₊ , %	8,95-20,00
	Плотность, г/см ³	0,99-2,44
Фракционный состав		
Фракция бензиновая	Плотность при 20 °С г/см ³	0,721-0,750
	Фракционный состав	
	T _{НК} , °С	21-47
	10%, °С	41-75
	50%, °С	83-124
	90%, °С	108-204
	T _{КК} , °С	189-215
	Групповой состав	
	Содержание парафиновых углеводородов, %об.	3,07-25,31
	Содержание изопарафиновых углеводородов, %об.	35,05-42,14
	Содержание олефиновых углеводородов, %об.	4,69-30,21
	Содержание нафтеновых углеводородов, %об.	7,30-18,39
	Содержание ароматических углеводородов, %об.	13,85-32,65
	Содержание бензола, %об.	0,4-1,0
Содержание серы, ppm	41-105	
ОЧ ИМ	86,7-94,8	
ОЧ ММ	81,0-84,2	

Процесс каталитического крекинга, реализованный на установке С-200 ТОО «ПНХЗ», направлен на получение максимального выхода у газообразных продуктов – ППФ и ББФ, а также высокооктанового бензина.

Согласно приведенным в таблице 2.5 данным, в жирном газе преобладают пропан-пропиленовые углеводороды, их содержание находится в диапазоне от 15,48 до 45,56 %об.

На показатель октанового числа бензиновой фракции влияет высокое содержание ароматических углеводородов и углеводородов разветвленного строения. По представленным результатам октановое число по исследовательскому методу находится в диапазоне от 86,7 до 94,8 ед., а содержание ароматических углеводородов колеблется в пределах от 13,85 до 32,65 % об.

В гидроочищенном сырье сернистые соединения концентрируются в тяжелых нефтепродуктах, поэтому содержание общей серы в бензиновой фракции небольшое и колеблется в диапазоне от 41 до 105 ppm.

Таблица 2.6 – Физико-химические показатели фракций 195-340°С, >420°С и шлама

Параметры		Значение
Групповой состав		
Фракция 195-340°С	Плотность при 15 °С, г/м ³	0,923-0,983
	Общая массовая доля насыщенных УВ, %мас.	25-27
	Общая массовая доля ароматических УВ, %мас.	70-73
	Общая массовая доля смол, %мас.	0,34-0,35
Фракция >420°С		
Плотность при 20 °С, г/м ³		1,0405 – 1,0813
Шлам		
Плотность при 20 °С, г/м ³		1,025-1,078

На установке процесса каталитического крекинга получают фракцию 195-340°С, фракцию с температурой кипения более 420°С и шлам, основные физико-химические параметры представлены в таблице 2.6.

При детальном исследовании полученных нефтепродуктов с установки С-200 процесса каталитического крекинга можно проследить (таблице 2.6), что промежуточная фракция 195-340°С характеризуется высоким содержанием ароматических углеводородов в диапазоне от 70 до 73% мас., затем вышеуказанная фракция применяется для получения дизельного топлива.

Проведенные исследования показали, что необходимо учитывать групповой состав сырья при построении математической модели, с тем чтобы она имела прогностические свойства в отношении состава получаемых продуктов каталитического крекинга. При этом физико-химические параметры перерабатываемого сырья и нефтепродуктов в дальнейшем использовались в качестве исходных данных для разработки математической модели процесса каталитического крекинга.

2.1.2 Результаты экспериментальных исследований катализатора крекинга до и после окислительной регенерации

Различия в составе и свойствах сырья процесса крекинга оказывают значительное влияние на степень закоксовывания катализатора (содержание кокса на катализаторе изменяется в диапазоне от 0,27 до 0,54 % мас.). Это определяет температурный режим в цикле «реакция–регенерация», а значит выход и состав продуктов. При высокой температуре процесса каталитического крекинга смолистые соединения практически полностью конденсируются с образованием кокса и дезактивируют катализатор. В таблице 2.7 показано изменение характеристик катализатора крекинга.

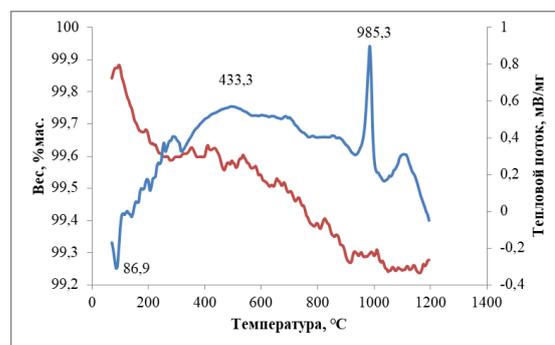
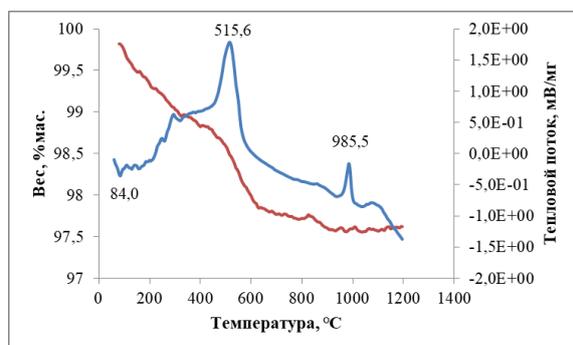
Для экспериментального определения количества и структуры кокса на закоксованном и регенерированном катализаторе был использован метод ТГ-ДСК (термогравиметрический анализ и дифференциально-сканирующая калориметрия) с применением NETZSCH STA 449 F3[96].

Таблица 2.7 – Характеристика катализаторов крекинга

Параметр	Значение
Насыпная плотность, г/см ³	0,814–0,879
Объем пор, см ³ /г	0,419–0,423
Размер частиц,	90
Площадь поверхности БЭТ, м ² /г	170–183
Содержание кокса на катализаторе, % мас.	
– на закоксованном	0,3–0,58
– на регенерированном	0,02–0,05
Активность, не менее	72–76

Нагрев образцов осуществлялся от 50 до 1000°C со скоростью 10 град/мин в атмосфере воздуха в корундовых тиглях. Результаты исследований приведены на рисунках 2.3–2.5.

На кривых ДСК закоксованного и регенерированного катализаторов в интервале температур от 0 до 1000–1200°C присутствуют эндо- и экзотермические эффекты. На начальной стадии анализа происходит десорбция паров и углеводородов, унесенных с катализатором из зоны десорбции. Данные подтверждены эндотермическими пиками при температурах 64–84°C.



а)

б)

Рисунок 2.3 – Термограммы закоксованного (а) и регенерированного (б) катализаторов при переработке сырья С-2: ДСК – кривая дифференциально-сканирующей калориметрии; ТГ – кривая термогравиметрии.

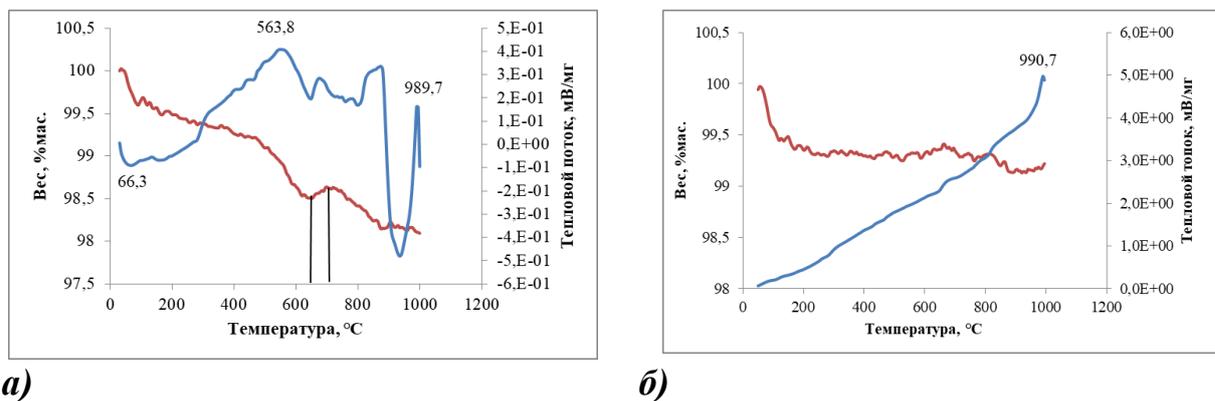


Рисунок 2.4 – Термограммы закоксованного (а) и регенерированного (б) катализаторов при переработке сырья С-3: ДСК – кривая дифференциально-сканирующей калориметрии; ТГ – кривая термогравиметрии.

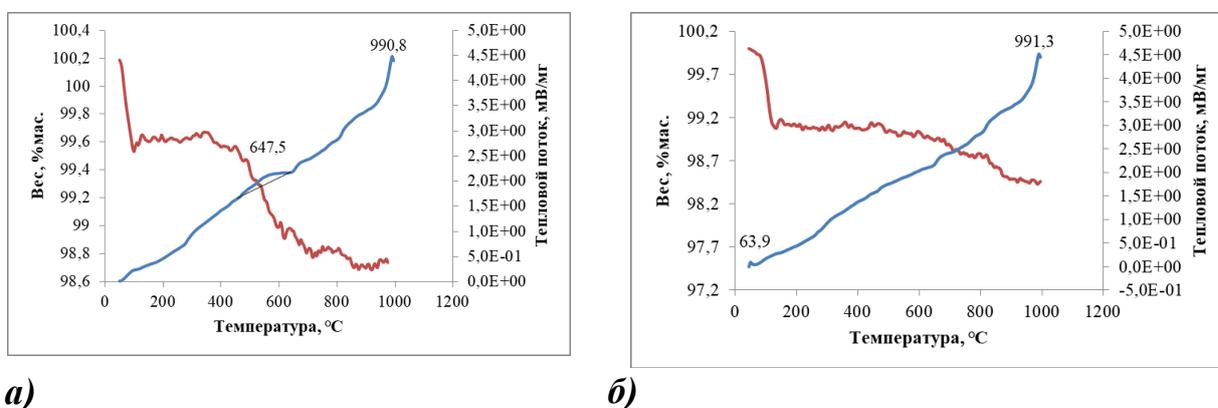


Рисунок 2.5 – Термограммы закоксованного (а) и регенерированного (б) катализаторов при переработки сырья С-4: ДСК – кривая дифференциально-сканирующей калориметрии; ТГ – кривая термогравиметрии.

Точки 515,6°C, 563,8 и 647,5 °C соответствуют экзотермическим пикам, которые характеризуют удаление углеродистых отложений с поверхности закоксованного катализатора.

При температуре выше 700°C масса катализатора продолжает снижаться, вероятно, в связи с наличием на поверхности графитизированного кокса, либо в связи с термическим разрушением цеолитов [97].

На кривой ДСК представлен выраженный экзотермический пик при температурах 985,3 – 991,3 °C, соответствующий разрушению кристаллической структуры цеолитсодержащего катализатора [96].

Результаты, представленные в таблице 2.8, показывают, что потеря массы катализатора до 700 °C возрастает на 0,61 % мас. при увеличении молекулярной

массы и содержания смол в сырье процесса (на 2,37 % мас.). Это свидетельствует об усиленном коксообразовании при переработке сырья с наибольшим содержанием смол при близком значении температуры крекинга.

Таблица 2.8 – Изменение массы катализаторов

Кривая термогравиметрии	Температура крекинга, °С	Температура регенерации, °С	Температура, °С	Закоксованный	Регенерированный
				%мас.	% мас.
Изменение массы катализатора. Отбор при переработке сырья С-2	529,3	661,3	до 650	1,8442	0,3235
			до 700	1,9141	0,3530
			до 1000	2,0869	0,5521
Изменение массы катализатора. Отбор при переработке сырья С-3	526	661,5	до 650	1,4966	0,5840
			до 700	1,3747	0,5956
			до 1000	1,9049	0,7210
Изменение массы катализатора. Отбор при переработке сырья С-4	528	660,7	до 650	1,2124	1,0663
			до 700	1,3065	1,1203
			до 1000	1,4489	1,5395

Выраженного экзотермического пика при исследовании регенерированных катализаторов, отобранных при переработке сырья С-3 и С-4, не наблюдается (в отличие от образца, отобранного при переработке сырья С-2 – 433,3 °С), что также связано с более низким содержанием кокса на катализаторе и наиболее полной регенерацией катализатора при практически равных температурах. Наличие аморфного кокса подтверждается результатами термограммы закоксованного катализатора с зарядно-массовым распределением $z/m=44$ (для образца катализатора С-4), представленными на рисунке 2.6.

В интервале температур 465–650 °С происходит образование пика ионного тока, который говорит о присутствии газа CO_2 , образующегося при окислении аморфного кокса. Для регенерированного катализатора данный пик не был зарегистрирован [119-124].

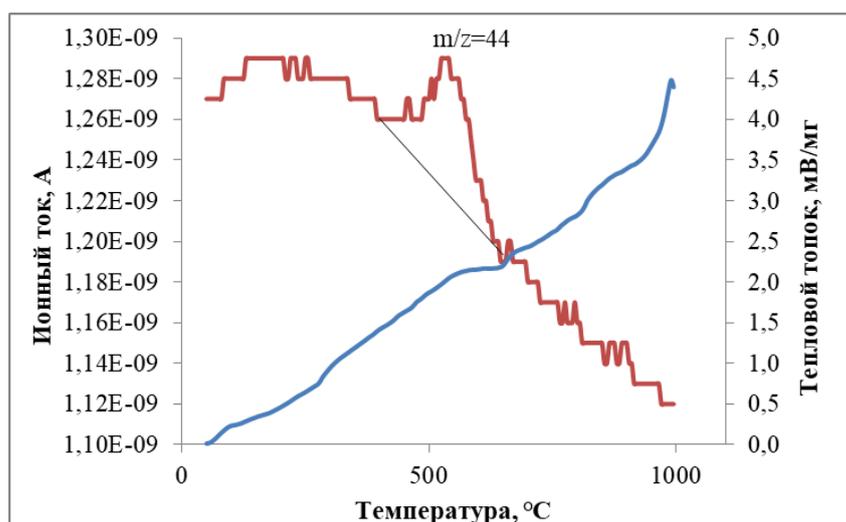


Рисунок 2.6 – Термограмма испытания образца закоксованного катализатора, отобранного при переработке сырья С-4 методом ДС и МС (массовое распределение)

Экспериментальные исследования закоксованного и регенерированного катализаторов дали возможность установить изменение эксплуатационных свойств катализатора крекинга, структуру кокса, образующегося на катализаторе в результате химических превращений компонентов сырья.

2.2. Мониторинг работы промышленной установки каталитического крекинга С-200 КТ-1/1

Мониторинг промышленной установки процесса каталитического крекинга ведется на постоянной основе, для оценки эффективности ее работы требуются достоверные данные об объекте управления. Так как технологический режим работы установки и активность катализатора определяют выход и качество получаемых нефтепродуктов, важно оценивать их изменение в динамике. Ниже приведены графики мониторинга установки каталитического крекинга за период 2018 – 2019 гг. после модернизации 2017 года.

Согласно рисункам 2.7 – 2.9, за указанное время эксплуатации температура процесса крекинга находилась в диапазоне 528 – 530°C, выход целевых продуктов (олефинсодержащих газов и бензиновой фракции) изменялись в зависимости от

формируются исходные данные, необходимые для построения математической модели, описывающей работу действующей промышленной установки.

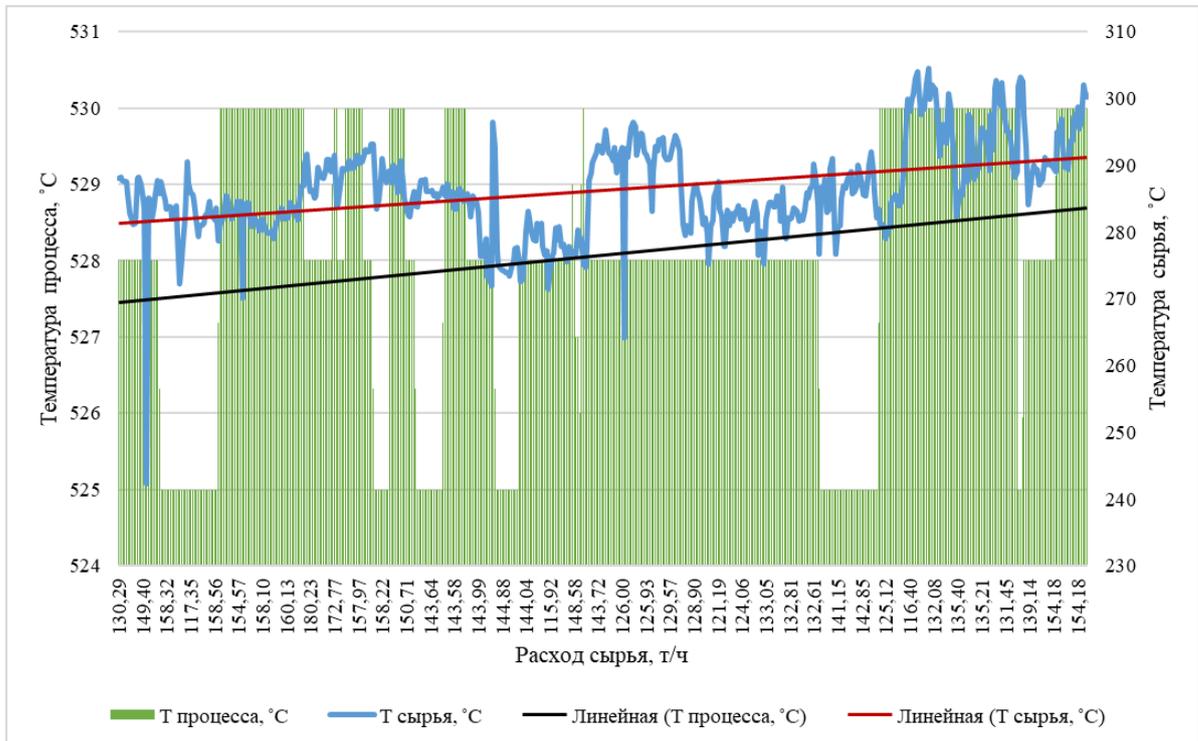


Рисунок 2.10 – Мониторинг работы установки каталитического крекинга по температуре и расходу сырья

2.3. Стратегия системного анализа для исследования химико-технологических объектов

Проблема повышения эффективности каталитического крекинга осложняется сопряжением условий процесса в реакторе и регенераторе, изменением активности катализатора под воздействием кокса и тяжелых металлов и, особенно, изменением состава углеводородного сырья. Тепловой режим работы лифт-реактора существенно различается в зависимости от назначения процесса и определяется режимами работы сопряженных аппаратов реактора и регенератора. Сегодня наиболее актуальными задачами для действующих промышленных установок каталитического крекинга являются:

- оптимизация теплового режима в цикле «лифт-реактор–регенератор» при изменении состава сырья для увеличения производства легкого газойля, бензина или легких олефинов;

- оптимизация смесового сырья при вовлечении в переработку остаточных фракций.

Наличие этих проблем на производстве оказывает значительное влияние на условия работы катализатора, приводя к дезактивации катализатора и снижению эффективности процесса.

Более того, упомянутые проблемы являются взаимосвязанными, поскольку непрерывное изменение характеристик сырья по групповому и фракционному составам значительно влияет на выход кокса, снижая выход целевых продуктов и тепловой режим процесса.

Увеличение содержания кокса на поверхности цеолитсодержащего катализатора при переработке утяжеленного нефтяного сырья способствует повышению температуры катализатора на стадии регенерации, в связи с этим требуется существенная корректировка энергорежимов работы реактора, поскольку передача тепла осуществляется за счет нагрева катализаторного потока в регенераторе и регулируется путем изменения кратности его циркуляции и температуры сырья. При этом важно регулировать скорость образования кокса, поскольку выделяющееся тепло при его окислении в процессе регенерации, с одной стороны, должно быть достаточным для обеспечения теплового режима работы реактора, с другой стороны, не вызывать существенную дезактивацию катализатора, не превышать значения по производительности регенератора по коксу и не нарушать тепловой баланс.

Учитывая большое число параметров, влияющих на показатели процесса, для оптимизации работы действующих объектов требуется разработка и использование комплексного подхода. Повышение эффективности технологии каталитического крекинга возможно с применением стратегии системного анализа, которая включает в себя проведение комплексных лабораторных, численных и экспериментальных исследований, направленных на установление характеристик

и состава перерабатываемого сырья, термодинамических и кинетических закономерностей каталитического процесса, оценку текущей активности и прогнозирование скорости дезактивации катализатора, а также разработку математической модели сложного многостадийного процесса.

При разработке математической модели процесса каталитического крекинга использован иерархический подход, сущность которого заключается в том, что математическое описание каждого последующего структурного уровня включается в качестве основной части в математическое описание последующего уровня.

Внедрение такой модели в производство, учитывающей нестационарность процесса, обусловленную изменением активности катализатора, позволяет прогнозировать показатели процесса крекинга, а также проводить исследования, направленные на увеличение выхода светлых нефтепродуктов и легких олефинов с учетом изменения большого числа показателей промышленной установки.

При моделировании процессов глубокой переработки нефти основная сложность заключается в обеспечении чувствительности модели к групповому составу сырья, поэтому большинство кинетических схем, представленных в литературе для моделирования каталитического крекинга, основаны на агрегировании псевдокомпонентов широкого фракционного состава. Такой подход не позволяет учитывать групповые характеристики сырья, реакционную способность углеводородов и не обеспечивает взаимосвязи содержания в сырье смол и ароматических углеводородов на выход кокса и продуктов, что является существенным с точки зрения учета дезактивации катализатора и прогнозирования состава продуктов.

С точки зрения прогнозирования теплового баланса процесса модель должна быть чувствительна к изменению группового состава сырья, учитывать не только температуру крекинга, но и параметры технологического процесса после стадии регенерации (температура, активность и расход катализатора). Более эффективными считаются модели, учитывающие групповой состав сырья и его влияние на выход продуктов и кокса, что является информативным с точки зрения дальнейшей оптимизации теплового режима.

Стратегия системного анализа и метод математического моделирования позволяют учесть физико-химические основы реакторного процесса и взаимосвязь большого количества параметров, влияющих на работу промышленных объектов.

Вывод по Главе 2

1. Экспериментальные исследования позволили установить состав и характеристики перерабатываемого сырья процесса каталитического крекинга. Установлено, что содержание насыщенных и ароматических углеводородов в сырье установки каталитического крекинга ТОО «ПНХЗ» изменяется существенно (57,7–73,1 и 23,3–39,7 % мас. соответственно). Содержание смол изменяется в пределах от 2,60 до 4,75 % мас., что также подтверждается определением цвета на цветоколориметре. Групповой состав сырья является одним из основополагающих параметров в прогнозировании состава и выхода нефтепродуктов, поскольку определяет температурный режим работы лифт-реактора и интенсивность коксообразования на поверхности катализатора.

2. Экспериментальные исследования образцов катализатора крекинга позволили выявить закономерности влияния состава сырья на количество и структуру кокса, образующегося на катализаторе. Потеря массы катализатора до 700°C возрастает на 0,61 % мас. при увеличении молекулярной массы и содержания смол в сырье процесса (на 2,37 % мас.). Образование кокса на поверхности катализатора и скорость его дезактивации 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.

ГЛАВА 3. Разработка математического процесса каталитического крекинга с учетом специфики парафинистого сырья и дезактивации катализатора на установке переработки вакуумного дистиллята из смеси тяжелой казахстанской и западно-сибирской нефти

Разработка математической модели процесса каталитического крекинга с вовлечением в качестве сырья гидроочищенного вакуумного дистиллята охватывает следующие этапы:

- разработку системы дифференциальных уравнений материального и теплового балансов процесса каталитического крекинга на базе установленных термодинамических закономерностей реакций с образованием компонентов ППФ, ББФ и сухого газа, в состав которой включены кинетические уравнения для описания скорости химических превращений углеводородов;
- описание дезактивации микросферического цеолитсодержащего катализатора каталитического крекинга в процессе эксплуатации в лифт-реакторе в результате отложения кокса на его поверхности на основе результатов исследования катализатора;
- определение кинетических параметров реакций, протекающих в процессе каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного дистиллята;
- верификацию математической модели процесса каталитического крекинга на основе данных промышленной эксплуатации лифт-реактора.

3.1 Разработка системы дифференциальных уравнений материального и теплового балансов процесса каталитического крекинга на базе установленных термодинамических закономерностей реакций с образованием компонентов ППФ, ББФ и сухого газа

Для обоснования уровня детализации схемы превращений углеводородов с возможностью прогнозирования количества сухого газа, ППФ, ББФ установлены термодинамические закономерности реакций процесса каталитического крекинга

алканов, алкенов, изоалканов, циклоалканов и ароматических углеводородов, приводящих к образованию сухого газа, ППФ и ББФ (таблица 3.1), с применением справочных данных [125] при температуре теплового равновесия сырья и катализатора. Кроме того, для реакций, параметры которых отсутствуют в справочной литературе, был использован квантово-химический метод расчета DFT (B3LYP, базис 3-21G).

По результатам было установлено, что термодинамическая вероятность образования компонентов сухого газа – метана, этана и этилена при крекинге изоалканов и алкенов составила $-47,13$ и $-40,38$ кДж/моль и $-22,07$ кДж/моль в соответствии со справочными данными. Для реакций образования пропана и пропилена наиболее характерно отрицательное изменение энергии Гиббса реакций крекинга изоалканов и алкенов ($-40,23$ и $-39,36$ кДж/моль).

Образование компонентов бутан-бутиленовой фракции – н-бутана, изобутана, 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).

По результатам термодинамического анализа реакций деалкилирования циклоалканов и аренов, а также переноса водорода (таблица 3.2), установлено, что наибольшей термодинамической вероятностью характеризуются реакции переноса водорода с образованием изобутанов и аренов ($-146,67$ кДж/моль).

Термодинамическая вероятность реакции деалкилирования циклоалканов и аренов с образованием пропилена ($-22,34$ и $-11,69$ кДж/моль) и бутилена ($-26,45$ и $-14,45$ кДж/моль). Наибольшей термодинамической вероятностью характеризуются реакции деалкилирования и переноса водорода с образованием компонентов бензиновой фракции C_{5+} ($-17,3$ и $162,1$ кДж/моль), которые в последующем крекируются с образованием компонентов ППФ, ББФ и сухого газа.

Таблица 3.1 – Термодинамические параметры реакций крекинга алканов с образованием газовых компонентов C₁-C₄ при температуре 810 К P=1,0 бар

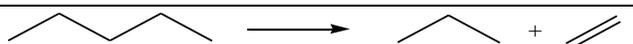
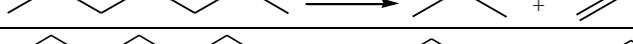
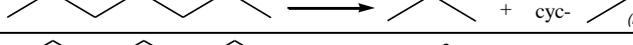
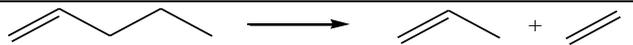
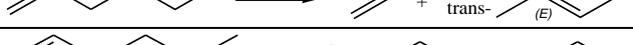
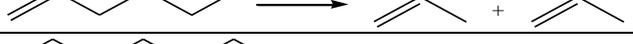
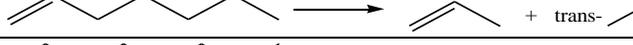
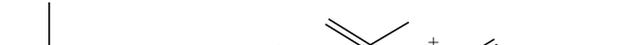
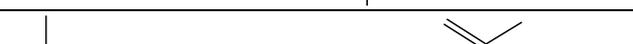
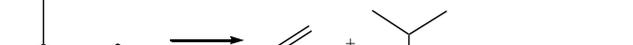
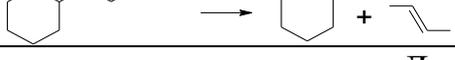
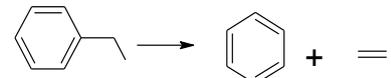
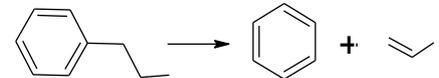
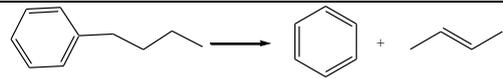
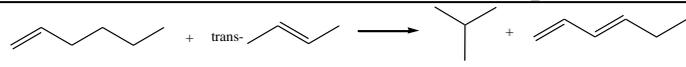
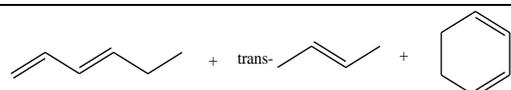
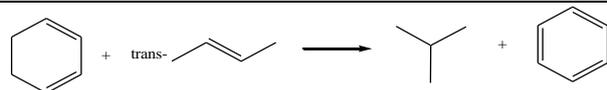
Реакция	$\Delta_r H^\circ_{810}$, кДж/моль	$\Delta_r G^\circ_{810}$, кДж/моль
Крекинг алканов		
	90,45	-17,30
	56,75	-46,85
	91,7	-17,37
	77,33	-35,04
	79,05	-34,11
	77,55	-36,56
	79,17	-33,34
	69,31	-33,72
	67,74	-37,00
	66,32	-39,92
Крекинг алкенов		
	109,19	-2,86
	90,37	-18,81
	102,23	-12,87
	79,27	-22,07
	77,76	-36,05
	66,48	-39,36
	55,22	-42,64
	83,87	-16,62
	78,19*	-53,91*
	73,48*	-57,83*
Крекинг изоалканов		
	59,76	-47,13
	88,40	-14,34
	67,40	-40,38
	70,18	-40,23
	65,45	-38,22

Таблица 3.2 – Термодинамические параметры реакций деалкилирования аренов и циклоалканов с образованием углеводородов C₂–C₄

Реакция	$\Delta_r H^{\circ} 810$, кДж/моль	$\Delta_r G^{\circ} 810$, кДж/моль
Деалкилирование циклоалканов C ₅ –C ₁₁		
	94,43	-5,05
	81,73	-22,34
	69,75	-26,45
Деалкилирование АУ C ₆ –C ₁₂		
	90,69	3,09
	90,69	-11,69
	80,42	-14,12
$C_6H_5-C_5H_{11} \rightarrow C_6H_6 + 2-C_5H_{10}$	80,0	-17,3
Перенос водорода		
	-22,75	-10,17
	-77,10	-24,72
	-161,28	-146,67
$C_6H_{10} + C_6H_{12} \rightleftharpoons \text{Cyclohexene} + i-C_6H_{14}$	-85,2*	-40,1*
	-169,3*	-162,1*

Установленные термодинамические закономерности реакций с образованием газовых компонентов отражены в формализованной схеме превращений углеводородов (рисунок 3.1) [126].

Схема учитывает первичные реакции крекинга (k_1 , k_2 , k_5) и деалкилирования (k_3 , k_4) алканов и алкилзамещенных ароматических углеводородов и циклоалканов высокопарафинистого вакуумного газойля. В результате этих реакций образуются алканы, алкены меньшей молекулярной массы, которые в дальнейшем крекируются с образованием компонентов сухого газа, ППФ и ББФ. Вторичные

реакции крекинга представлены реакциями крекинга алканов, алкенов, изоалканов с образованием газовых компонентов (k_6 – k_{10}), являющихся ценным сырьем для нефтехимической промышленности.

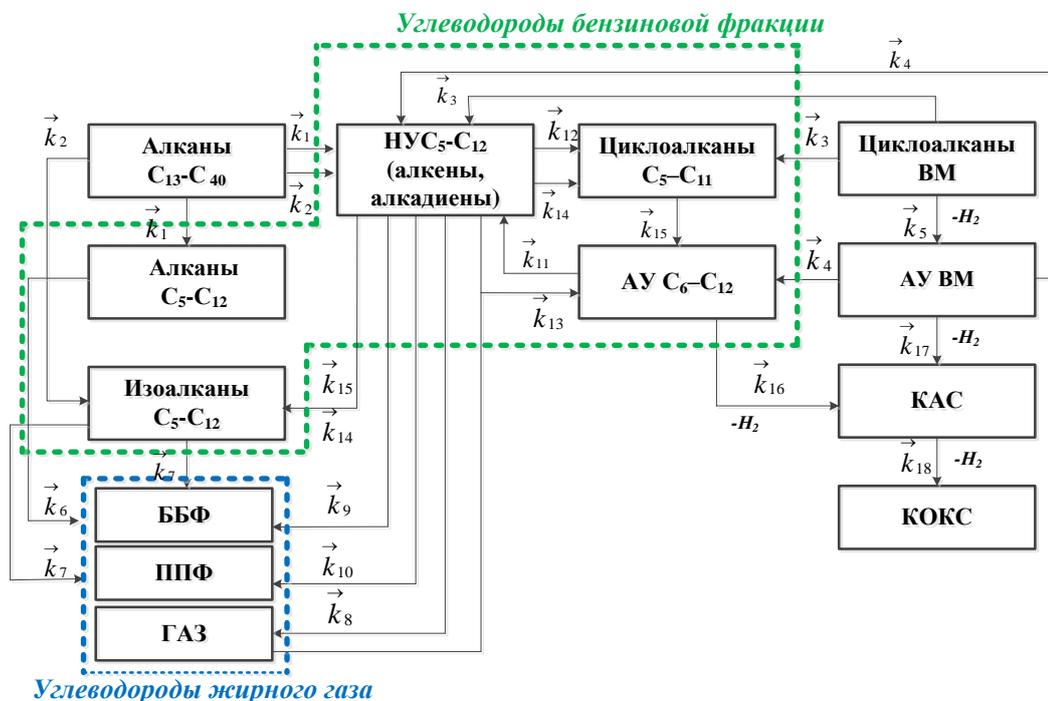


Рисунок 3.1 – Формализованная схема превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга

Формализованная схема учитывает протекание реакций, приводящих к коксообразованию (k_{17} – k_{18}) – конденсации ароматических углеводородов и олефинов и поликонденсации, термодинамическая вероятность которых составляет $-(32,0 - 669,0)$ кДж/моль. Это обеспечивает прогнозирование количества кокса, образующегося при протекании побочных реакций крекинга.

Таким образом, схема ориентирована на прогнозирование группового состава стабильного бензина, количества ППФ, ББФ и сухого газа, а также кокса, который образуется в реакциях конденсации и поликонденсации при крекинге высокопарафинистого вакуумного газойля.

Математическая модель представлена системой обыкновенных дифференциальных уравнений материального и теплового балансов реактора идеального вытеснения:

$$\begin{cases} \frac{dC_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^{18} (\pm\psi \cdot (W_j - W_{-j})) \\ \rho_{см} c_{см} \frac{dT}{d\tau} = \sum_{j=1}^{18} (\pm\psi \cdot ((\Delta_r H_T^\circ) \cdot W)_j - ((\Delta_r H_T^\circ) \cdot W)_{-j}) \end{cases} \quad (3.1)$$

начальные условия $T_0 = T_{н.р.}$, $C_i = C_{i,0}$,

где C_i – концентрации i -ой группы углеводородов, моль/м³; τ – время контакта, с; j – порядковый номер реакции; ψ – параметр дезактивации катализатора, учитывающий влияние кокса; T – температура потока, К; W_j , W_{-j} – 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; $\rho_{см}$, $c_{см}$ – плотность, теплоемкость потока, кг/м³, кДж/кгК; $T_{н.р.}$ – температура теплового равновесия сырья и катализатора, К [127].

Время контакта сырья и катализатора определено по уравнению (3.2):

$$\tau = V_r / (V_f + V_{cat}) \quad (3.2)$$

где V_r – объем реактора, м³; V_f – объемный расход сырья, м³/с; V_{cat} – объемный расход катализатора, м³/с.

Кинетическая составляющая математической модели процесса каталитического крекинга включает в себя кинетические уравнения, которые описывают изменение концентрации реагирующих веществ по времени контакта сырья и катализатора, со следующими условиями: $\tau=0$, $C_i=C_{i,0}$, где i – определенная группа углеводородов.

$$\begin{aligned}
\frac{dC_{\text{Алканы}C_{13}-C_{40}}}{d\tau} &= \overleftarrow{k}_1 C_{\text{Алканы}C_{13}-C_{40}} + \overleftarrow{k}_1 C_{\text{Алканы}C_5-C_{12}} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} - \overrightarrow{k}_2 C_{\text{Алканы}C_{13}-C_{40}} + \overleftarrow{k}_2 C_{\text{Изоалканы}C_5-C_{12}} C_{\text{НУС}_5-C_{12}}; \\
\frac{dC_{\text{Алканы}C_5-C_{12}}}{d\tau} &= \overrightarrow{k}_1 C_{\text{Алканы}C_{13}-C_{40}} - \overleftarrow{k}_1 C_{\text{Алканы}C_5-C_{12}} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} - \overrightarrow{k}_6 C_{\text{Алканы}C_5-C_{12}} + \overleftarrow{k}_6 C_{\text{ППФ}} C_{\text{ББФ}}; \\
\frac{dC_{\text{Изоалканы}C_5-C_{12}}}{d\tau} &= \overrightarrow{k}_2 C_{\text{Алканы}C_{13}-C_{40}} - \overleftarrow{k}_2 C_{\text{Изоалканы}C_5-C_{12}} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} - \overrightarrow{k}_7 C_{\text{Изоалканы}C_5-C_{12}} + \overleftarrow{k}_7 C_{\text{ППФ}} C_{\text{ББФ}} + \overrightarrow{k}_{14} C_{\text{НУС}_5-C_{12}}^2 - \\
&- \overleftarrow{k}_{14} C_{\text{Изоалканы}C_5-C_{12}} C_{\text{Циклоалканы}C_5-C_{11}} + \overrightarrow{k}_{15} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} C_{\text{Циклоалканы}C_5-C_{11}} - \overleftarrow{k}_{15} C_{\text{АУС}_6-C_{12}} C_{\text{Изоалканы}C_5-C_{12}}; \\
\frac{dC_{\text{НУС}_5-C_{12}}}{d\tau} &= \overrightarrow{k}_1 C_{\text{Алканы}C_{13}-C_{40}} - \overleftarrow{k}_1 C_{\text{Алканы}C_5-C_{12}} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} + \overrightarrow{k}_2 C_{\text{Алканы}C_{13}-C_{40}} + 2\overrightarrow{k}_3 C_{\text{Циклоалканы}VM} - \overleftarrow{k}_2 C_{\text{Изоалканы}C_5-C_{12}} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} - \\
&- 2\overleftarrow{k}_3 C_{\text{НУС}_5-C_{12}}^2 C_{\text{Циклоалканы}C_5-C_{11}} + 2\overrightarrow{k}_4 C_{\text{АУВМ}} - 2\overrightarrow{k}_4 C_{\text{НУС}_5-C_{12}} C_{\text{АУС}_6-C_{12}} - \overrightarrow{k}_9 C_{\text{НУС}_5-C_{12}} + \overleftarrow{k}_9 C_{\text{ББФ}}^2 - \overrightarrow{k}_{10} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} + \overleftarrow{k}_{10} C_{\text{ППФ}}^2 - \\
&- \overrightarrow{k}_8 C_{\text{НУС}_5-C_{12}} + \overleftarrow{k}_8 C_{\text{ГАЗ}}^2 + \overrightarrow{k}_{11} C_{\text{АУС}_6-C_{12}} - \overleftarrow{k}_{11} C_{\text{АУС}_6-C_{12}} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} - \overrightarrow{k}_{13} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} C_{\text{ППФ}} + \overleftarrow{k}_{13} C_{\text{АУС}_6-C_{12}} C_{\text{H}_2} - \overrightarrow{k}_{12} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} + \\
&+ \overleftarrow{k}_{12} C_{\text{Циклоалканы}C_5-C_{11}} - 2\overrightarrow{k}_{14} C_{\text{НУС}_5-C_{12}}^2 + 2\overleftarrow{k}_{14} C_{\text{Изоалканы}C_5-C_{12}} C_{\text{Циклоалканы}C_5-C_{11}} - \overrightarrow{k}_{15} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} C_{\text{Циклоалканы}C_5-C_{11}} + \\
&+ \overleftarrow{k}_{15} C_{\text{АУС}_6-C_{12}} C_{\text{Изоалканы}C_5-C_{12}} - \overrightarrow{k}_{16} C_{\text{АУС}_6-C_{12}} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} + \overleftarrow{k}_{16} C_{\text{КАС}} C_{\text{H}_2}; \\
\frac{dC_{\text{ППФ}}}{d\tau} &= \overrightarrow{k}_6 C_{\text{НУС}_5-C_{12}} - \overleftarrow{k}_6 C_{\text{ППФ}} C_{\text{ББФ}} + \overrightarrow{k}_7 C_{\text{Изоалканы}C_5-C_{12}} - \overleftarrow{k}_7 C_{\text{ППФ}} C_{\text{ББФ}} + 2\overrightarrow{k}_{10} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} - 2\overleftarrow{k}_{10} C_{\text{ППФ}}^2 - \overrightarrow{k}_{13} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} C_{\text{ППФ}} + \\
&+ \overleftarrow{k}_{13} C_{\text{АУС}_6-C_{12}} C_{\text{H}_2}; \\
\frac{dC_{\text{ББФ}}}{d\tau} &= \overrightarrow{k}_6 C_{\text{НУС}_5-C_{12}} - \overleftarrow{k}_6 C_{\text{ППФ}} C_{\text{ББФ}} + \overrightarrow{k}_7 C_{\text{Изоалканы}C_5-C_{12}} - \overleftarrow{k}_7 C_{\text{ППФ}} C_{\text{ББФ}} + 2\overrightarrow{k}_9 C_{\text{НУС}_5-C_{12}} - 2\overleftarrow{k}_9 C_{\text{ББФ}}^2; \\
\frac{dC_{\text{ГАЗ}}}{d\tau} &= 2\overrightarrow{k}_8 C_{\text{НУС}_5-C_{12}} - \overleftarrow{k}_9 C_{\text{ГАЗ}}^2; \\
\frac{dC_{\text{Циклоалканы}C_5-C_{11}}}{d\tau} &= \overrightarrow{k}_{12} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} - \overleftarrow{k}_{12} C_{\text{Циклоалканы}C_5-C_{11}} + \overrightarrow{k}_3 C_{\text{Циклоалканы}C_5-C_{11}} - \overleftarrow{k}_3 C_{\text{НУС}_5-C_{12}} C_{\text{Циклоалканы}C_5-C_{11}} + \overrightarrow{k}_{14} C_{\text{НУС}_5-C_{12}}^2 - \\
&- \overleftarrow{k}_{14} C_{\text{Изоалканы}C_5-C_{12}} C_{\text{Циклоалканы}C_5-C_{11}} - \overrightarrow{k}_{15} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} C_{\text{Циклоалканы}C_5-C_{11}} + \overleftarrow{k}_{15} C_{\text{АУС}_6-C_{12}} C_{\text{Изоалканы}C_5-C_{12}}; \\
\frac{dC_{\text{АУС}_6-C_{12}}}{d\tau} &= \overrightarrow{k}_4 C_{\text{АУВМ}} - \overleftarrow{k}_4 C_{\text{НУС}_5-C_{12}} C_{\text{АУС}_6-C_{12}} - \overrightarrow{k}_{11} C_{\text{АУС}_6-C_{12}} + \overleftarrow{k}_{11} C_{\text{АУС}_6-C_{12}} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} + \overrightarrow{k}_{13} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} C_{\text{ППФ}} - \overleftarrow{k}_{13} C_{\text{АУС}_6-C_{12}} C_{\text{H}_2}^2 + \\
&+ \overrightarrow{k}_{15} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} C_{\text{Циклоалканы}C_5-C_{11}} - \overleftarrow{k}_{15} C_{\text{АУС}_6-C_{12}} C_{\text{Изоалканы}C_5-C_{12}} - \overrightarrow{k}_{16} C_{\text{АУС}_6-C_{12}} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} + \overleftarrow{k}_{16} C_{\text{КАС}} C_{\text{H}_2}^2; \\
\frac{dC_{\text{Циклоалканы}VM}}{d\tau} &= -\overrightarrow{k}_3 C_{\text{Циклоалканы}VM} + \overleftarrow{k}_3 C_{\text{НУС}_5-C_{12}} C_{\text{Циклоалканы}C_5-C_{11}} - \overrightarrow{k}_5 C_{\text{Циклоалканы}VM} + \overleftarrow{k}_5 C_{\text{АУВМ}} C_{\text{H}_2}^2; \\
\frac{dC_{\text{АУВМ}}}{d\tau} &= -\overrightarrow{k}_4 C_{\text{АУВМ}} + \overrightarrow{k}_4 C_{\text{НУС}_5-C_{12}} C_{\text{АУС}_6-C_{12}} + \overrightarrow{k}_5 C_{\text{Циклоалканы}VM} - \overleftarrow{k}_5 C_{\text{АУВМ}} C_{\text{H}_2}^2 - 2\overrightarrow{k}_{17} C_{\text{Ароматика}VM} + 2\overleftarrow{k}_{17} C_{\text{КАС}} C_{\text{H}_2}^2; \\
\frac{dC_{\text{КАС}}}{d\tau} &= \overrightarrow{k}_{16} C_{\text{АУС}_6-C_{12}} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} - \overleftarrow{k}_{16} C_{\text{КАС}} C_{\text{H}_2}^2 + \overrightarrow{k}_{17} C_{\text{Ароматика}VM} + \overleftarrow{k}_{17} C_{\text{КАС}} C_{\text{H}_2}^2 - \overrightarrow{k}_{18} C_{\text{КАС}} + \overleftarrow{k}_{18} C_{\text{КОКС}} C_{\text{H}_2}^3; \\
\frac{dC_{\text{КОКС}}}{d\tau} &= \overrightarrow{k}_{18} C_{\text{КАС}} + \overleftarrow{k}_{18} C_{\text{КОКС}} C_{\text{H}_2}^3; \\
\frac{dC_{\text{H}_2}}{d\tau} &= 2\overrightarrow{k}_5 C_{\text{Циклоалканы}VM} - 2\overleftarrow{k}_5 C_{\text{АУВМ}} C_{\text{H}_2}^2 + 2\overrightarrow{k}_{16} C_{\text{АУС}_6-C_{12}} C_{\text{НУС}_5-C_{12}} + 2\overrightarrow{k}_{17} C_{\text{Ароматика}VM} - \overleftarrow{k}_{17} C_{\text{КАС}} C_{\text{H}_2}^2 + 3\overrightarrow{k}_{18} C_{\text{КАС}} + \\
&+ \overleftarrow{k}_{18} C_{\text{КОКС}} C_{\text{H}_2}^3 - 2\overleftarrow{k}_{16} C_{\text{КАС}} C_{\text{H}_2}^2;
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Разработанная математическая модель пригодна для прогнозирования содержания углеводородов бензина в продуктах крекинга, ППФ, ББФ и сухого

газа. Благодаря учету реакций, приводящих к коксообразованию, модель учитывает изменение концентрации кокса на катализаторе в соответствии с формализованной схемой превращений углеводородов (рисунок 3.1). Обратимая дезактивация катализатора коксом учтена введением в модель функции изменения активности от содержания кокса на катализаторе и зависит от характеристик перерабатываемого сырья и технологических условий процесса.

3.2 Учет дезактивации катализатора процесса каталитического крекинга коксом

Согласно исследованиям [99-101] система уравнений кинетической модели каталитического крекинга может быть упрощена группировкой соединений в группы по температуре кипения или по их принадлежности к гомологическим рядам (парафины, олефины, нафтаны и ароматика). Эта схема используется для упрощения кинетических расчетов в связи с большим количеством участвующих в них соединений. Как правило, считается необходимым использовать кинетические модели с некоторым детальным распределением продуктов для более точного прогнозирования поведения системы процесса каталитического крекинга. Однако, чем больше количество составляющих в модели, тем больше кинетических параметров необходимо оценить, и требуется больше экспериментальной информации для их нахождения. Обычно достаточны простые системы, состоящие из четырех или пяти частей, которые дают удовлетворительные прогнозы. Так, для четырехкомпонентной модели предлагаемая кинетическая схема крекинга гексадекана показана на рисунке 3.2.

По этой схеме кокс образуется в результате последовательных химических превращений из гексадекана. В целом, скорость крекинга увеличивается с увеличением молекулярной массы, а образование кокса увеличивается с ростом концентрации ароматических и азотных гетероциклических соединений.

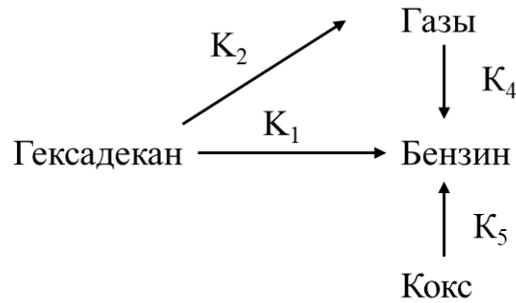


Рисунок 3.2 –Химическая схема крекинга гексадекана

Разработанная модель процесса каталитического крекинга учитывает углеводородный состав сырья, дезактивацию катализатора коксом, а также основные параметры технологического режима работы лифт-реактора. Модель позволяет прогнозировать выход и состав продуктов крекинга, таких как ППФ, ББФ, сухой газ, бензиновая и среднестиллятная фракции, а также выход кокса.

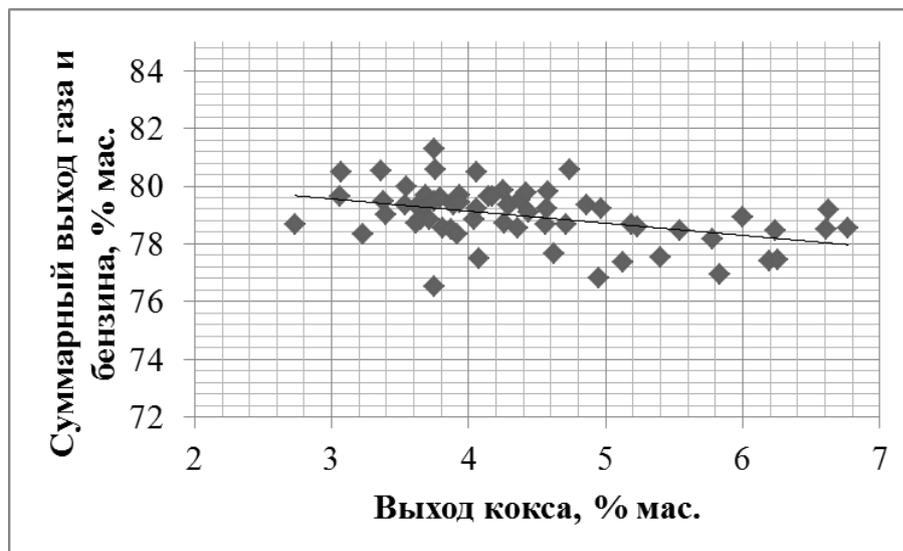


Рисунок 3.3 – Суммарный выход газа и бензина от выхода кокса на сырье (экспериментальные данные)

Анализ экспериментальных данных показал, что выход целевых продуктов бензиновой фракции и газа существенно изменяется в зависимости от выхода кокса и его содержания на катализаторе (рисунок 3.3).

Использованы результаты промышленных испытаний для определения численного значения константы дезактивации для катализатора. Количественная оценка изменения активности катализатора крекинга в промышленных условиях выполнена по аналогии с (ASTM D5154-10), согласно которым активность в лабораторных условиях оценивается по процентной конверсии массы газойля в единицу микроактивности, при этом к неконвертированному сырью относятся жидкие продукты с температурой кипения выше 216°C.

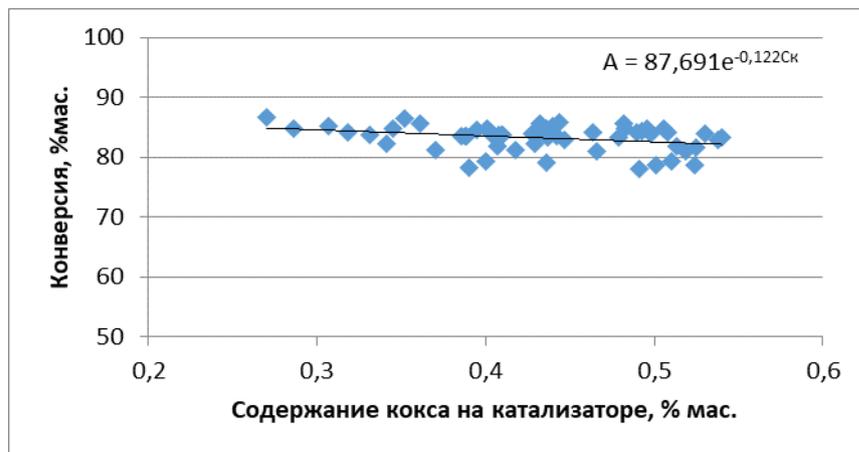


Рисунок 3.4 – Зависимость конверсии от содержания кокса на катализаторе (промышленные данные)

На основании экспериментальных данных установлена зависимость изменения конверсии сырья (активности) от содержания кокса на катализаторе (рисунок 3.4). В результате исследований прослежено, что при увеличении содержания на катализаторе кокса на 0,3 % мас. активность катализатора изменяется на 8,4 %.

Согласно результатам термогравиметрии установлено, что существенная потеря массы образцов происходит в интервале температур до 700°C, при этом термограммы закоксованного катализатора с зарядно-массовым распределением $z/m=44$, показали, что в интервале температур 465–650°C происходит образование пика ионного тока, который говорит о присутствии газа CO_2 , образующегося в результате окисления аморфного кокса.

3.3 Установление кинетических закономерностей реакций процесса каталитического крекинга высокопарафинистого вакуумного дистиллята

Нахождение предэкспоненциальных множителей в уравнении Аррениуса и констант скоростей реакций в ходе решения обратной кинетической задачи входит в определение кинетических параметров реакций, которые решаются путем минимизации расхождения между расчетными и экспериментальными значениями концентраций групп углеводородов, входящих в продуктовую смесь.

Исходными данными для решения обратной кинетической задачи являются:

- параметры технологического режима работы установки С-200 КТ-1/1 (расход сырья, кратность циркуляции катализатора, температура катализаторного потока после регенерации, расход водяного пара в реактор, температура и давление процесса, расход водяного пара и др.);

- состав сырья и продуктов каталитического крекинга;

- молекулярные массы углеводородов, участвующих в реакциях;

- плотность сырья, определенные по данным лабораторных анализов в химических лабораториях ТПУ и ТОО «ПНХЗ».

Решение обратной кинетической задачи выполнено последовательно следующими этапами:

- запись кинетических уравнений по закону действующих масс в прямом и обратном направлениях;

- вывод соотношений между скоростями протекания реакций, согласно формализованному механизму протекания реакций (рисунок 3.1);

- численным значениям химических потенциалов;

- расчет констант скоростей реакций, исходя из условия минимума квадратичного функционала рассогласования между рассчитанными и экспериментальными значениями концентраций групп углеводородов для различных значений температуры.

Определенные значения кинетических параметров основных реакций процесса каталитического крекинга в ходе решения обратной кинетической задачи

с использованием результатов лабораторных и промышленных экспериментов представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Кинетические параметры реакций процесса каталитического крекинга при $T=802\text{ K}$, $P=1,2\text{ бар}$

№	Реакция	Константа скорости, $k_j^{\rightarrow}(k_j^{\leftarrow})$
1	Крекинг алканов $C_{13}-C_{40}$	$4,0 \cdot 10^{-2}\text{ с}^{-1}$
2	Крекинг алканов $C_{13}-C_{40}$ с образованием изоалканов C_5-C_{12}	$0,33\text{ с}^{-1}$
3	Деалкилирование циклоалканов ВМ	$0,13\text{ с}^{-1}$
4	Деалкилирование АУ ВМ	$0,14\text{ с}^{-1}$
5	Крекинг циклоалканов ВМ	$0,15\text{ с}^{-1}$
6	Крекинг <i>n</i> -алканов C_5-C_{12}	$3,0 \cdot 10^{-2}\text{ с}^{-1}$
7	Крекинг изоалканов C_5-C_{12}	$4,00 \cdot 10^{-2}$
8	Крекинг НУ C_5-C_{12}	$0,11\text{ с}^{-1}$
9	Крекинг НУ C_5-C_{12} с образованием ББФ	$7,00 \cdot 10^{-2}\text{ с}^{-1}$
10	Крекинг НУ C_5-C_{12} с образованием ППФ	$8,00 \cdot 10^{-2}\text{ с}^{-1}$
11	Деалкилирование АУ C_6-C_{12}	$5,00 \cdot 10^{-2}\text{ с}^{-1}$
12	Циклизация НУ C_5-C_{12}	$2,0 \cdot 10^{-2}\text{ с}^{-1}$
13	Диеновый синтез	$0,45\text{ лс}^{-1}\text{ моль}^{-1}$
14	Перенос водорода: стадия №1	$1,97\text{ лс}^{-1}\text{ моль}^{-1}$
15	Перенос водорода: стадия №2:	$27,11\text{ лс}^{-1}\text{ моль}^{-1}$
16	Конденсация АУ C_6-C_{12} с НУ C_5-C_{12}	$0,37\text{ лс}^{-1}\text{ моль}^{-1}$
17	Конденсация АУ ВМ	$0,65\text{ лс}^{-1}\text{ моль}^{-1}$
18	Коксообразование	$0,5\text{ лс}^{-1}\text{ моль}^{-1}$

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

Установленные закономерности согласуются с теоретическими и экспериментальными закономерностями превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга, описанными в литературе. При этом кинетические параметры, определённые по модели процесса каталитического крекинга, являются эффективными и представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий гетерогенного процесса, катализатор оказывает влияние на изменение скорости как прямой, так и обратной реакции.

3.4 Сопоставление экспериментальных и расчётных данных по модели процесса каталитического крекинга вакуумного газойля

Разработанная математическая модель, учитывающая термодинамические и кинетические закономерности процесса, была верифицирована путем сравнения экспериментальных и расчетных данных по отбору полученных нефтепродуктов с промышленной установки, а именно выход и состав бензина, ППФ, ББФ, газойлевых фракций, кокса согласно таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты верификации математической модели процесса каталитического крекинга по выходу продуктов крекинга (%) и температуре продуктового потока

Поток	Эксп.	Расчет	Погрешность, % мас	Эксп.	Расчет	Погрешность, % мас
Бензиновая фракция	54,64	54,60	0,04	54,84	54,05	0,79
Фракция 195-340°C	11,40	11,66	-0,26	11,47	12,11	-0,64
Фракция >420°C	4,67	3,85	0,82	3,08	4,14	-1,06
Сухой газ	3,84	3,75	0,09	3,65	3,69	-0,04
Кокс	5,61	5,49	0,12	5,46	5,77	-0,31
ППФ	6,86	7,18	-0,32	7,34	7,03	0,31
ББФ	12,98	13,46	-0,48	14,16	13,20	0,96
ИТОГО ПРОДУКТОВ	100,0	99,99	0,01	100,00	99,99	0,01
Температура	527,0	529,10	-1,10	528,00	523,80	4,20

В результате полученных данных математическая модель адекватно описывает промышленный процесс каталитического крекинга, о чем свидетельствуют результаты расчета относительной погрешности, которая не превышает 4,2%. Следовательно, разработанная математическая модель может быть применена для прогнозирования и подбора оптимальных режимов работы лифт-реактора, а также прогнозирования выхода и состава получаемых нефтепродуктов с учетом параметров технологической работы установки.

На рисунках 3.5, 3.6 показаны результаты апробации математической модели на промышленных данных по влиянию температуры крекинга на расход продуктов.

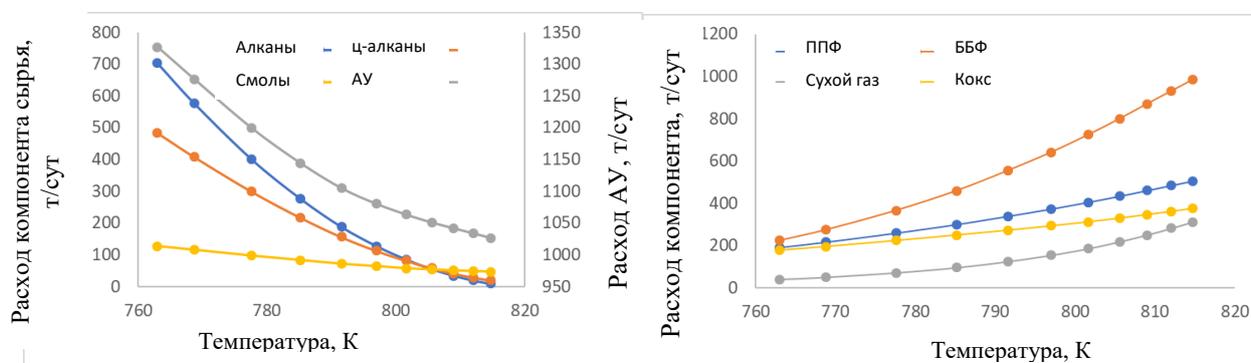


Рисунок 3.5 – Влияние температуры крекинга на расход компонентов сырья, газовых продуктов и кокса

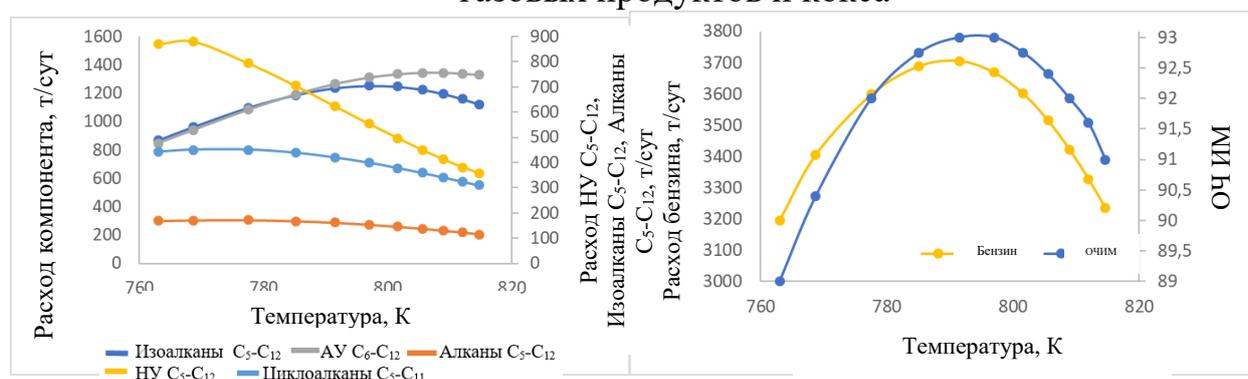


Рисунок 3.6 – Влияние температуры крекинга на расход компонентов бензина, на расход бензина и его октановое число

Исследование параметрической чувствительности показало, что изменения выхода продуктов и состава продуктов крекинга согласуются с теоретическими закономерностями процесса. С увеличением температуры снижается расход

компонентов сырья и возрастают расход газовых компонентов и кокса, содержание н-парафинов снижается, содержание изопарафинов, олефинов и ароматических углеводородов проходит через максимум, вследствие увеличения скоростей реакций крекинга с образованием газовых компонентов и конденсации с образованием кокса.

Выводы по Главе 3

1. Установлены термодинамические закономерности реакций процесса каталитического крекинга алканов, алкенов, изоалканов, циклоалканов и ароматических углеводородов, приводящих к образованию сухого газа, ППФ и ББФ с применением справочных данных, а так же методов квантово-химического моделирования. Наибольшей термодинамической вероятностью характеризуются реакции деалкилирования и переноса водорода с образованием компонентов бензиновой фракции C_{5+} ($-17,3$ и $162,1$ кДж/моль), которые в последующем крекируются с образованием компонентов ППФ, ББФ и сухого газа. Образование компонентов ББФ – н-бутана, изобутана, 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). Для реакций образования пропана и пропилена наиболее отрицательно изменение энергии Гиббса реакций крекинга изоалканов и алкенов ($-40,23$ и $-39,36$ кДж/моль).

2. Установлены константы скоростей целевых и побочных реакций процесса каталитического крекинга. 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 ($7,00 \cdot 10^{-2}$ – $0,11$ 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 скорости реакций порядка 10^{-2} с⁻¹.

3. Установлено, что выход целевых продуктов (газа олефинового ряда и бензиновой фракции) существенно изменяется в зависимости от выхода кокса и его содержания на катализаторе. На основании экспериментальных данных установлено, что при увеличении содержания на катализаторе кокса на 0,3 % мас. активность катализатора изменяется на 8,4 %.

4. 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% и исследования параметрической чувствительности.

ГЛАВА 4. Прогнозирование показателей промышленного процесса каталитического крекинга, реализованного на установке КТ-1/1 с применением математической модели процесса

Разработанная математическая модель позволила оценить влияние таких параметров, как характеристики перерабатываемого сырья, температура процесса, активность катализатора и другие на выход и состав получаемых нефтепродуктов: жирного газа с высоким содержанием ППФ и ББФ, бензина, а также кокса.

4.1 Исследование влияния характеристик перерабатываемого сырья на выход и состав продуктов установки каталитического крекинга

4.1.1 Влияние состава сырья на выход углеводородных газов, бензина и кокса

Были проведены численные исследования с целью установить влияние состава сырья (согласно таблице 4.1) на выход продуктов крекинга. Расчеты были проведены при постоянной активности катализатора после регенерации и параметрах технологического режима.

Таблица 4.1 – Групповой состав образцов сырья крекинга для расчетов с применением математической модели

Характеристика	Содержание, %мас.						
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7
Насыщенные углеводороды	57,7	59,0	61,6	63,5	66,0	72,6	73,1
Ароматические углеводороды	39,7	36,6	35,4	33,9	30,1	25,1	23,3
Смолы	2,6	4,4	3,0	2,6	4,0	2,3	3,6
Соотношение насыщенных к ароматическим углеводородам $C_{HY}/(C_{AY}+C_{CM})$	1,36	1,44	1,60	1,74	1,94	2,65	2,72

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 $C_{НУ}/C_{АУ}=1,94–2,72$) 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 соответственно) 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. В таблице 4.1 сырье расположено с увеличением данного показателя, содержание ароматических углеводородов в ряду снижается. Результаты расчетов представлены на рисунке 4.1.

Вместе с этим, значительное влияние на выход целевых продуктов оказывает содержание смол в сырье процесса. На основании представленных экспериментальных результатов установлено, что в сырье процесса каталитического крекинга содержание смолистых веществ изменяется в диапазоне от 2,6 до 4,4% мас. Ароматические углеводороды и смолы сырья процесса крекинга имеют высокую реакционную способность в реакциях поликонденсации, что способствует увеличению содержания на катализаторе кокса и снижению его активности, что согласуется с прогнозными расчетами по модели процесса каталитического крекинга (рисунок 4.2). По этой причине высокое содержание смол приводит к интенсивному коксообразованию на поверхности цеолитсодержащих катализаторов, снижая выход основного продукта – фракции жирного газа, а также бензиновой фракции.

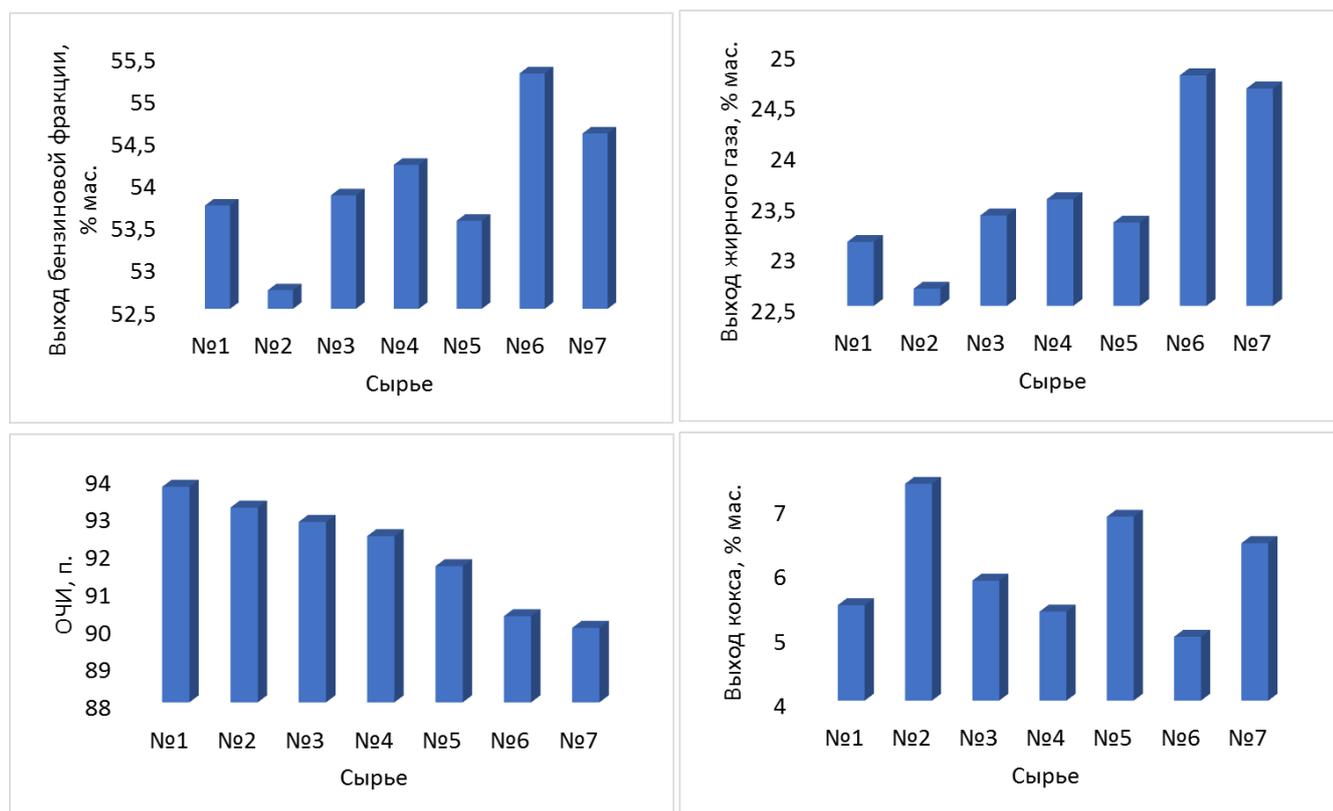


Рисунок 4.1 – Выход нефтепродуктов крекинга, октановое число бензиновой фракции в зависимости от состава сырья (расчеты по математической модели)

На рисунке 4.1 виден 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 зависит от содержания 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.

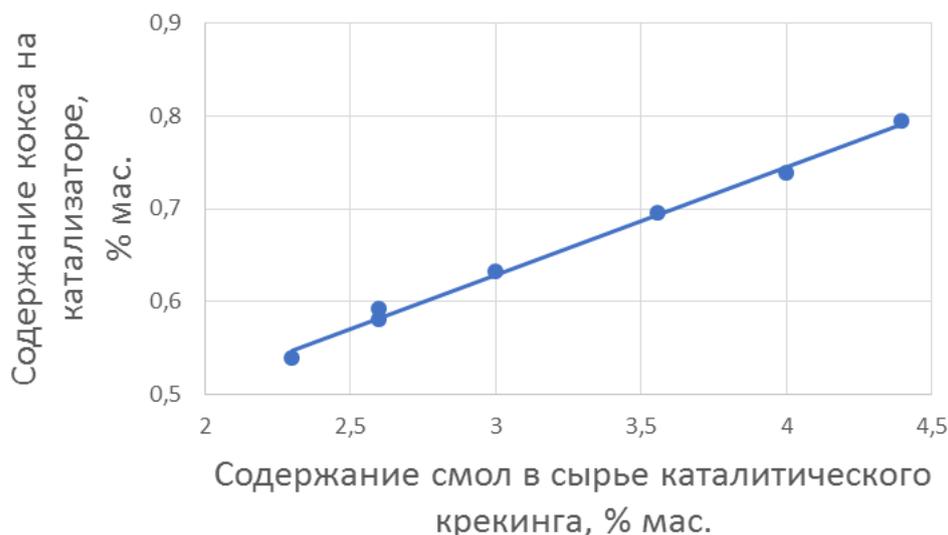


Рисунок 4.2 – Отношение содержания кокса на катализаторе от смолистых соединений

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 4.2), при изменении состава сырья в соответствии с таблицей 4.1 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, 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 технологического режима в связи с интенсивным коксообразованием. Далее будет показано влияние параметров технологического режима на температуру крекинга и выход продуктов.

4.2. Влияние технологических режимов работы установки крекинга на выход и состав продуктов

В технологии каталитического крекинга на температуру процесса влияет большое количество параметров, таких как температура регенерированного катализатора и теплового равновесия сырья, кратность циркуляции потоков и тепловой эффект реакций крекинга.

Таблица 4.2 – Технологический режим работы лифт-реактора (исходные данные для проведения расчетов по модели)

Величины технологического режима	Значение
Расход сырья, м ³ /ч	189,14
Температура сырья, °С	240–340
Расход шлама в реактор, м ³ /ч	19,18
Расход водяного пара в захватное устройство реактора, кг/ч	6880,0
Температура потока после регенерации, °С	661,4
Температура процесса крекинга, °С	490–545
Давление в реакторе, кгс/см ²	1,3
Кратность циркуляции катализатора, $t_{H_{кат}}/t_{H_{сырья}}$	5,0–10,0

Влияние вышеуказанных параметров можно оценить, применяя математическую модель процесса. На рисунке 4.3 показано влияние температуры сырья на температуру протекания крекинга и температуру регенерированного катализатора при иных равных условиях. При температуре поступающего сырья в диапазоне от 177 до 300°С и температуре регенерированного катализатора 650-730 °С увеличивается температура процесса крекинга с 412,8 до 545,4°С, что ведет к усилению скоростей первичных и вторичных реакций крекинга с формированием газообразных компонентов, а также реакций конденсации и дегидрирования с образованием коксогенных соединений на поверхности катализатора. Это, в свою очередь, влияет на активность катализатора, а также качество и количество получаемых нефтепродуктов.

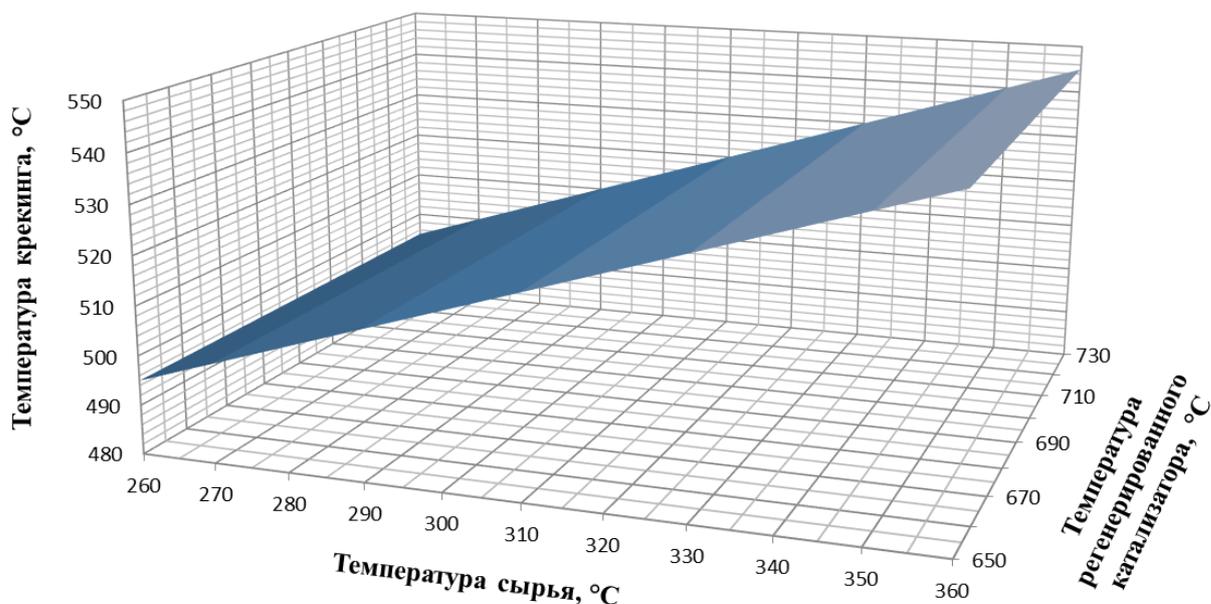


Рисунок 4.3 – Зависимость температуры процесса от температуры регенерированного катализатора и температуры сырья

При росте кратности циркуляции катализатора $t_{\text{кат}}/t_{\text{сырья}}$ с 5 до 10 и температуры сырья в диапазоне 240 – 340 °C при определенной температуре регенерированного катализатора, было отмечено повышение температуры крекинга с 490,0 до 543,0 °C согласно представленному рисунку 4.4, что оказывает влияние на выход и состав продуктов процесса.

При повышении $T_{\text{крекинга}}$ от 505 до 540 °C степень конверсии сырья растет, 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 535 °C и далее понижается, так как происходит увеличение скоростей реакций крекинга с образованием газов, конденсации и коксообразования (рисунок 4.5). На рисунках 4.5 и 4.6 при 535 °C виден наибольший выход фракции бензина 55,4% мас. И при этом октановое число составляет – 92,7 п.

Чтобы обеспечить максимальный выход фракции бензина, ППФ и ББФ, важно учесть состав и склонность к образованию кокса поступающего сырья, 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.

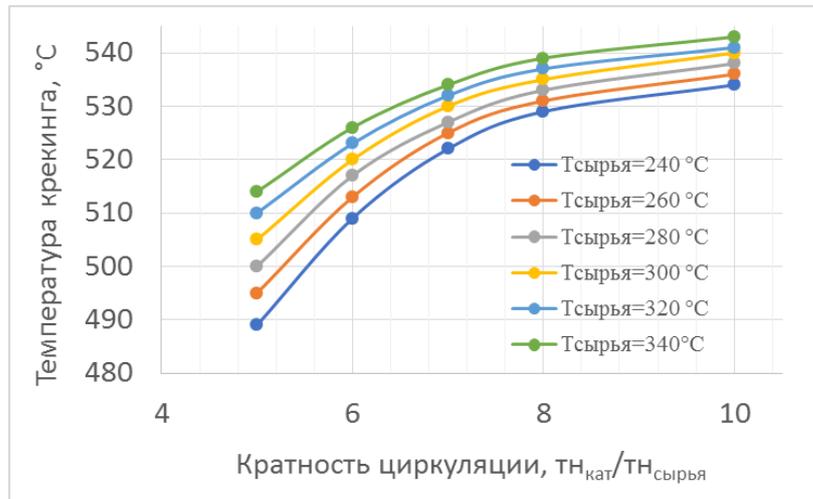


Рисунок 4.4 – Отношение $T_{\text{крекинг}}$ к кратности циркуляции катализатора и $T_{\text{сырья}}$

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-реактор-регенератор» и термической деструкции катализатора.

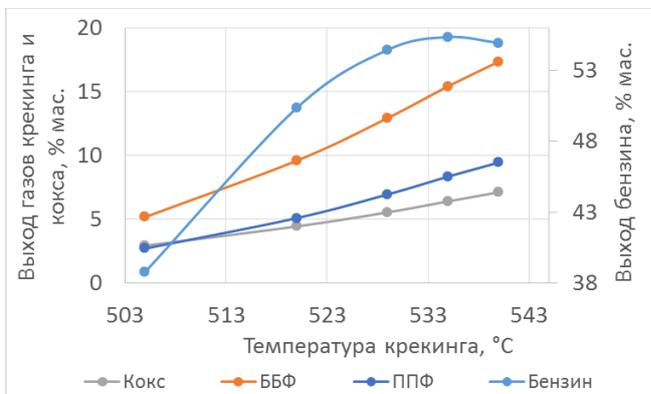


Рисунок 4.5 – Зависимость выхода целевых продуктов от $T_{\text{крекинг}}$

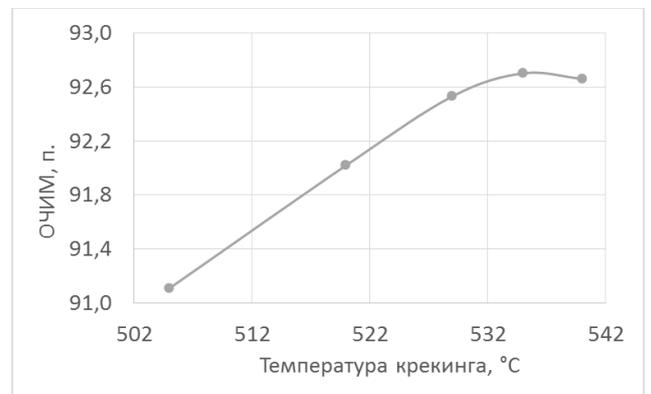


Рисунок 4.6 – Зависимость ОЧИМ стабильного бензина от $T_{\text{крекинг}}$

К примеру, 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 4.7).

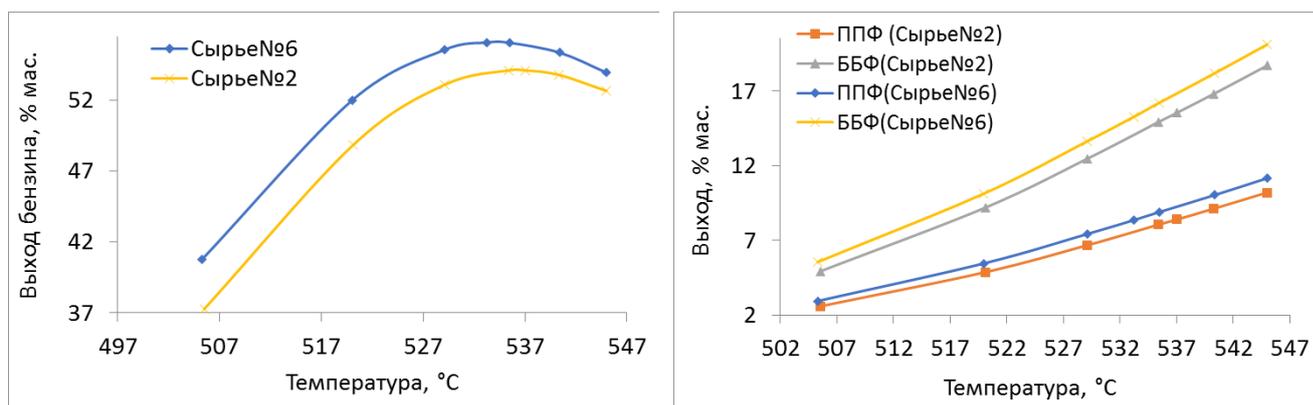


Рисунок 4.7 – Отношение выхода целевых продуктов от $T_{\text{крекинг}}$ при переработке сырья различного состава

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 образующегося кокса и температуру катализатора на входе в лифт-реактор. Такие высокие значения по выходу кокса, вследствие увеличения температуры катализатора на стадии регенерации, приводят к нарушению теплового баланса процесса.

На установке КТ-1/1 секции С-200 по технологической схеме часть шлама из фракционирующей колонны направляется в лифт-реактор после ввода сырья через распределяющиеся форсунки, в состав которого входит высокое содержание

полициклических АУ, снижения степени коксообразования можно достичь путем корректировки данного параметра (рисунок 4.8).

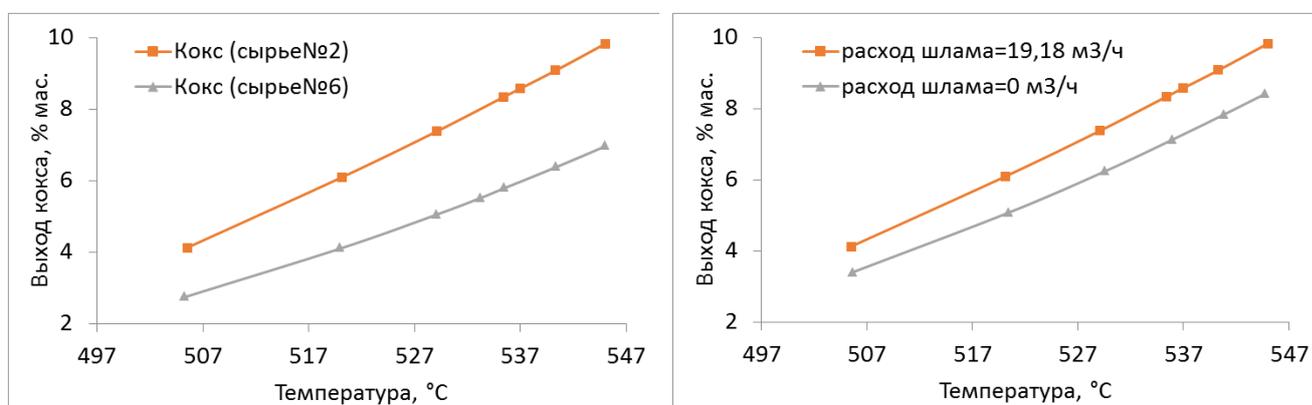


Рисунок 4.8 – Зависимость выхода кокса от температуры крекинга при изменении расхода шлама в лифт-реактор

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 оптимальные температуры крекинга при работе на топливном или нефтехимическом варианте с учетом изменения состава сырья.

4.3 Разработка технических решений по оптимизации работы промышленной установки переработки вакуумного газойля из тяжелой казахстанской и западно-сибирской нефти

Задача прогнозирования оптимальной температуры крекинга, необходимой для увеличения выхода того или иного продукта, осложняется изменением состава

сырья. Согласно таблице 4.3, для нахождения оптимальных технологических показателей процесса каталитического крекинга были выбраны различные по составу виды сырья.

Таблица 4.3 – Состав сырья установки каталитического крекинга для проведения оптимизационных расчетов

Характеристика	Содержание, % мас.		
	№6	№5	№2
Насыщенные УВ	72,6	65,9	59,0
Ароматические УВ	25,1	30,1	36,6
Смолы	2,3	4,0	4,44

Прогнозные расчеты были проведены с целью определения таких параметров, при которых обеспечивается топливный и нефтехимический режим при изменении состава сырья (таблица 4.3). Результаты прогнозных расчетов представлены в таблице 4.4.

Для трех типов сырья определены топливные режимы работы лифт-реактора каталитического крекинга (таблица 4.3), обеспечивающие получение максимально возможного выхода бензина (52,6–56,1 % мас.), что соответствует 1648,3–1744,7 тн/сут.

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°C, 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 °С.

Таблица 4.4 – Оптимальные режимы работы установки каталитического крекинга для разных типов сырья

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

Таким образом, использование математической модели на физико-химической основе, учитывающей реакции, приводящие к образованию кокса, обеспечивает прогнозирование выхода и качества получаемых нефтепродуктов в зависимости от состава сырья и технологических параметров работы лифт-реактора.

Выводы по Главе 4

1. Использование математической модели на физико-химической основе, учитывающей реакции, приводящие к образованию кокса, обеспечивает прогнозирование выхода и состава получаемых нефтепродуктов в зависимости от технологических параметров работы лифт-реактора и состава сырья.

2. Установлено, что с повышением содержания смолистых веществ в сырье процесса с 2,60 до 4,44% мас. заметно возрастает выход кокса с 5,48 до 7,36% мас., также содержание кокса на катализаторе увеличивается с 0,58 до 0,79% мас. При прочих равных технологических параметрах процесса, увеличение содержания смол в сырье на 1,3 % мас. вызывает снижение выхода целевых продуктов на 0,85 % (22,6 тн/сут).

3. Установлено, что с увеличением температуры крекинга в диапазоне 505-545°C выход жирного газа возрастает с 9,1 до 33,9% мас., для сырья $C_{HУ}/C_{AУ}=1,44$ и для $C_{HУ}/C_{AУ}=2,65$ увеличивается с 10,2 до 36,4% мас. С повышением температуры крекинга происходит увеличение выхода кокса из-за интенсивных протеканий реакций коксообразования, с 2,7 до 7,0% мас. – для сырья с $C_{HУ}/C_{AУ}=2,65$ и с 4,1 до 9,8% мас. – для сырья $C_{HУ}/C_{AУ}=1,44$. Прекращение подачи шлама при переработке высокосмолистого сырья обеспечивает снижение выхода кокса с 3,4 до 8,4 % мас.

4. Определены режимы работы лифт-реактора каталитического крекинга, обеспечивающие получение максимально возможного выхода бензина (52,6–56,1 % мас.) 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.) при обеспечении температуры крекинга 534–545 °С с учетом корректировки расхода шлама в лифт-реактор.

Заключение

Проведенные экспериментальные и численные исследования промышленного процесса каталитического крекинга вакуумного газойля из смеси тяжелой казахстанской и западно-сибирской нефти показали, что эффективным инструментом в решении задачи повышения эффективности работы действующих промышленных установок является математическая модель, разработанная на физико-химической основе.

В основе разработанной математической модели лежит формализованная схема реакций с участием высокомолекулярных углеводородов $C_{13} - C_{40+}$ на поверхности микросферического цеолитсодержащего катализатора, которая учитывает также дезактивацию катализатора коксом. Представленная формализованная схема превращений высокомолекулярного сырья позволяет прогнозировать выход и качество получаемых нефтепродуктов процесса каталитического крекинга, газов олефинового ряда (ППФ и ББФ), бензиновой фракции (ОЧИМ, ОЧММ и групповой состав) и кокса при протекании побочных реакций.

Повышение эффективности процесса переработки вакуумного газойля с учетом влияния состава сырья и активности катализатора, температуры регенерированного катализатора на показатели процесса является многофакторной задачей. Применение математической модели позволяет прогнозировать показатели процесса и производить корректировку технологического режима работы реактора каталитического крекинга.

Выполненные комплексные исследования позволили разработать технические решения, направленные на оптимизацию технологического режима работы лифт-реактора для увеличения выхода газа олефинового ряда и бензина с установки каталитического крекинга при переработке вакуумного газойля из тяжелой казахстанской и западно-сибирской нефти. Полученные рекомендации были переданы в ТОО «ПНХЗ».

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, обеспечивают универсальность и адекватность разработанной математической модели промышленного процесса.

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

5. Вакуумный дистиллят из смеси тяжелой казахстанской и западно-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 $505-545^\circ\text{C}$ 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, 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 $C_{HY}/C_{AY}=1,44$. Прекращение подачи шлама при переработке высокосмолистого сырья обеспечивает снижение выхода кокса с 3,4 до 8,4 % мас.

3. 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 приводит к снижению суммарного выхода бензиновой фракции и непредельных углеводородов на 7%.

4. 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 °С с учетом корректировки расхода шлама в лифт-реактор. Существенные ограничения при переработке высокоароматического и высокосмолистого сырья №2 не позволили организовать нефтехимический режим работы установки каталитического крекинга. 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 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.

Список сокращений и условных обозначений

RCC	–	residual catalytic cracking
НОС	–	heavy oil cracking
МАТ	–	метод микроактивного тестирования катализатора
DCC	–	deep catalytic cracking
СРР	–	catalytic pyrolysis process
HS-FCC	–	high severity FCC Technology
<i>FDFCC</i>	–	flexible dual-riser fluid catalytic cracking
SCC	–	selective component cracking
ОЧММ	–	октановое число по моторному методу
ОЧИМ	–	октановое число по исследовательскому методу
RFCC	–	residual fluid catalytic cracking
CFD	–	computational fluid dynamics
УВ	–	углеводороды
ВД	–	вакуумный дистиллят
ОС	–	остаточное сырье
С-1 – С-4	–	сырье каталитического крекинга
ППФ	–	пропан-пропиленовая фракция в жирном газе ($C_3H_8 + C_3H_6$)
ББФ	–	бутан-бутиленовая фракция в жирном газе ($C_4H_{10} + C_4H_8$)
Алканы $C_{13} - C_{40+}$	–	нормальные и слаборазветвленные алканы тяжелых фракций (вакуумный дистиллят, легкий и тяжелый газойль) с длиной углеродной цепи $C_{13} - C_{40+}$

- Циклоалканы ВМ — моно-и бициклические циклоалканы с длинными заместителями C_1-C_{25} (среднее число циклов — 1,7–2,3 ед.— для сырья, 1,6 и 1,5 ед. — для легкого газойля и тяжелого газойля)
- АУ ВМ — моно- и поли- структуры с длинными заместителями (среднее число ароматических колец — 1,6–2,8 ед. — для сырья, 1,8 и 3,2 — для легкого и тяжелого газойля, среднее число циклов в циклоалканах — 1,4–1,5 ед. — для сырья, 0,8 и 0,9 ед. — для легкого и тяжелого газойля)
- Алканы C_5-C_{11+} — нормальные алканы бензиновой фракции с длиной углеродной цепи C_5-C_{11+}
- Изоалканы C_5-C_{11+} — изоалканы бензиновой фракции с длиной углеродной цепи C_5-C_{11+}
- НУ C_5-C_{9+} — непредельные углеводороды (диены, алкены) бензиновой фракции с длиной углеродной цепи C_5-C_{9+}
- Циклоалканы C_5-C_{10+} — циклоалканы бензиновой фракции с длиной

Список использованной литературы

1. Послание Президента Республики Казахстан Н. Назарбаева народу Казахстана. 31 января 2017 г. [Электронный ресурс] / «Третья модернизация Казахстана: глобальная конкурентоспособность». Режим доступа: https://www.akorda.kz/ru/addresses/addresses_of_president/poslanie-prezidenta-respubliki-kazahstan-n-nazarbaeva-narodu-kazahstana-31-yanvary-a-2017-g.
2. Ахметов А.С. Технология глубокой переработки нефти и газа. Учебное пособие для вузов / С.А. Ахметов. – СПб.: Недра, 2013. – 544 с.
3. Потехин В.М. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата. Учебник в 2-х частях / В.М. Потехин. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2016. – 560 с.
4. Капустин В.М. Технология переработки нефти. Часть вторая. Деструктивные процессы. Учебники и учебное пособие для студентов высших учебных заведений / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. – М.: КолосС, 2008. – 334 с.
5. Нефть, глобальный взгляд [Электронный ресурс] / Запасы нефти. Режим доступа: <https://vseonefti.ru/neft/global-oil-2019>.
6. Экономика [Электронный ресурс] / Более 90 млн тонн нефти добыли в Казахстане в 2018 году. Режим доступа: <https://kapital.kz/economic/74692/boleye-90-mln-tonn-nefti-dobyli-v-kazakhstane-v-2018-godu>.
7. Послание Президента Республики Казахстан Н. Назарбаева народу Казахстана. 10 января 2018 г. [Электронный ресурс] / «Новые возможности развития в условиях четвертой промышленной революции». Режим доступа: https://www.akorda.kz/ru/addresses/addresses_of_president/poslanie-prezidenta-respubliki-kazahstan-n-nazarbaeva-narodu-kazahstana-10-yanvary-a-2018-g.
8. Проекты [Электронный ресурс] / Проекты развития и модернизации НПЗ. Режим доступа: <http://www.kmg.kz/rus/deyatelnost/project/prm/>.
9. История завода [Электронный ресурс] / ПНХЗ: история и современность. Режим доступа: https://www.pnhz.kz/refinery/refinery_history/.

10. Модернизация [Электронный ресурс] / Реализация проекта "Строительство комплекса глубокой переработки нефти". Режим доступа: https://www.anpz.kz/modernization/investment_projects/drc/.

11. Пресса о «ПетроКазахстан» [Электронный ресурс] / Завершена модернизация завода. Режим доступа: <http://www.petrokazakhstan.kz/rus/news/aboutus/545>.

12. Саипов Ж. А. Современное состояние и пути совершенствования казахстанской нефтепереработки / Ж. А. Саипов, Р. З. Фахрутдинов // Вестник технологического университета. – 2017. - №10. – С. 48 – 52.

13. Темишев О.М. Проблемы производства и газоснабжения в Республике Казахстан / Темишев О.М, Фахрутдинов Р.З. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №22(16). – С. 83-85.

14. Темишев О.М. Попутные нефтяные газы Казахстана и задачи их утилизации / Темишев О.М., Фахрутдинов Р.З. // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – №2(17). – С. 292-294.

15. Карар М.Е., История и современное состояние нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности Казахстана / Карар М.Е. // Вестник технологического университета. – 2015. – №21(18). – С. 32-38.

16. Nazarova G. Mathematical model of advanced refining technology adapted to the feedstock conditions of the republic of Kazakhstan / Nazarova G., Ivashkina E., Ivanchina E., Burumbaeva G., Svarovskii A., Seytenova G. // Petroleum and Coal. – 2016. – №7(58). – P. 740-745.

17. Серебрянский А.Я. Управление установками каталитического крекинга / Серебрянский А.Я. – М.: Химия. 1983. – С. 192.

18. СТ РК 1347-2005 Нефть Общие технические условия – Астана: Комитет по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан, 2005. – 39 с.

19. H. Dhulesia. New correlations predict FCC feed characterizing parameters // Oil Gas J. – 1986. – Vol. №84 (2). – P. 51-54.

20. Задегбейджи Р. Каталитический крекинг в псевдоожиженном слое катализатора. Справочник по эксплуатации, проектированию и оптимизации установок ККФ: пер. с англ. яз. 3-го изд; под ред. О.Ф. Гагловой / Р. Задегбейджи. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – 384 с.
21. Надиров Н.К. Нефтегазовый комплекс Казахстана // Нефть и газ. – 2000. – № 3. – С. 9.
22. Нефтяная энциклопедия Казахстана. – Алматы, 2005. Т. 1. – С. 71–73.
23. Надырбаев А.А. Геологоразведочные работы в Казахстане // Oil&GasofKazakhstan. – № 5. – 2017. – С. 94-101.
24. Барак А. Концепция обеспечения сырьем Мангистауского НПЗ // Нефть и газ. – 2018. – № 4. – С. 52 – 66.
25. Модернизация казахстанских НПЗ [Электронный ресурс] / Цель модернизации и текущий статус работ. Режим доступа: http://kmg.kz/self/annual_report_2017/ru/020.html.
26. Nazarova G.Y. Computer simulator for student training to effective exploitation the catalytic cracking unit / Nazarova G.Y., Burumbaeva G.R., Shafran T.A., Svarovskii A.Y. // Petroleum and Coal. – 2016. – № 1(58). – P. 76-82.
27. Соляр Б.З. Модернизация установок каталитического крекинга на основе инновационных технологий / Л.Ш. Глазов, Е.А. Климцева, И.М. Либерзон, А.Э. Аладышева, В.Н. Попов, Н.Г. Годжаев, М.В. Мнев // Химическая техника. – 2012. – №11 – С. 15-22.
28. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке / Суханов В.П. – М.: Химия. 1979. – С. 344.
29. William H.F. Innovations in Industrial and Engineering Chemistry: A Century of Achievements and Prospects for the New Millennium / William H.F., Martin A.A., Michael A.M. – American Chemical Society, 2009. – P. 469
30. Richard V.B. Modern Engine Technology: From A to Z / Richard V.B., Fred S. – SAE International, 2007. – P. 1047.
31. James H.G. Petroleum Refining / James H.G., Glenn E.H. – Taylor & Francis, 2001. – P. 441.

32. Mohamed A.F. Fundamentals of Petroleum Refining / Mohamed A.F., Taher A.Al-S., Amal E. – Elsevier, 2009. – P. 495.
33. Prasad R. Petroleum Refining Technology / Prasad R. – Mercury Learning & Information, 2020 – P. 402.
34. Leffler W.L. Petroleum Refining in Nontechnical Language / Leffler W.L. – PennWell, 2008. – P. 260
35. Капустин, В. М. Химия и технология переработки нефти / В. М. Капустин, М. Г. Рудин. – М.: Химия, 2013. – С. 496.
36. Niccum P.K., Future Refinery – FCC’s Role in Refinery/Petrochemical Integration / P.K. Niccum, M. F. Gilbert, M. J. Tallman, C. R. Santner // NPRA Annual Meeting. – №3(18), 2001. – P. 1-12.
37. Мухутдинов Р.Х. Теория и практика каталитической очистки отходящих газов / Р.Х. Мухутдинов, Н.А. Самойлов. – Уфа: Гилем, 2002. – С. 252.
38. Ахметов С.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа / С.А. Ахметов. – СПб.: Недра, 2006. – С. 868.
39. Носков А.С. Промышленный катализ в лекциях. Выпуск 5 / А.С. Носков. – М.: Калвис, 2006. — С.128.
40. Каминский Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. – М.: «Техника», 2001. – С. 384.
41. Лепринс П. Конверсионные процессы / П. Лепринс. – М.; Ижевск, 2012. — С. 688.
42. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. Ч. 1. / П.Г. Баннов. – М: ЦНИИТ Энефтехим, 2000. – С. 224.
43. Zaiting Li. DCC Technology and It’s Commercial Experience / Zaiting Li, Jiang Fukang, Xie Chaogang, Xu Youhao // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. – №4(12), 2000. – P. 1-10.
44. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. Ч. 2. / П.Г. Баннов. – М: ЦНИИТ Энефтехим, 2001. – С. 415.

45. Гэри Дж.Х. Технологии и экономика нефтепереработки / Дж.Х. Гэри, Г.Е. Хэндверк, М.Дж. Кайзер. – Пер., ред. О. Ф. Глаголева. — СПб.: ЦОП Профессия, 2012. — С. 440.

46. Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров / Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский. – М.: Наука: МАИК Наука/Интерпериодика, 2002. — С. 696.

47. Козин В.Г. Современные технологии производства компонентов моторных топлив / В.Г. Козин, Н.Л. Солодова, Н.Ю. Башкирцева, А.И. Абдуллин. – Казань: КГТУ, 2008. – С. 328.

48. J. M. Houdek. Developing a Process for the New Century / J. M. Houdek, C.L. Hemler, R.M. Pittman, L.L. Upson // Petroleum Technology Quarterly. – №3, 2001. – P. 1-18.

49. Потехин В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки / В.М. Потехин, В.В. Потехин. СПб: ХИМИЗДАТ, 2007. — С. 944.

50. В. Е. Reynolds, E. C. Brown, and M. A. Silverman, "Clean Gasoline via VRDS/RFCC," Hydrocarbon Processing, April 1992, pp. 43-51.

51. Конструкция реакционно-ректификационного аппарата периодического действия для осуществления термokatалитических процессов [Текст] : пат. 2 697 465 Российская Федерация : МПКВ01D 3/22 / Леонтьева А.И. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Тамбовский государственный технический университет". – 2017137393 ; заявл. 25.10.2017; опубл. 14.08.2019, Бюл. № 23

52. Получение пропилена в установке каталитического крекинга с подвижным слоем катализатора [Текст] : пат. 2 673 879 Индийская нефтяная корпорация лимитэд : МПК С10G 11/00 / Бхуян М.К [и др.] ; заявитель и патентообладатель Индийская нефтяная корпорация лимитэд. – 2017129360 заявл. 17.08.2017; опубл. 03.12.2018.

53. Узел питающей форсунки для реактора каталитического крекинга [Текст] : пат. 2 647 311 Шелл интернэшнл рисерч маатсхаппий б.в. : МПК В01J 8/24

/ Бростен Д.Й. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Шелл интернэшнл рисерч маатсхаппий б.в. – 2015119460 заявл. 22.10.2013; опубл. 15.03.2018.

54. Способ максимального получения дистиллята на установках флюидкаталитического крекинга (УФКК) [Текст] : пат.2606971Текнип процесс текнолоджи, инк : МПК С07С 4/06 / Гбордзое Е. . [и др.] ; заявитель и патентообладатель Текнип процесс текнолоджи, инк – 2014113203 заявл. 15.11.2012; опубл. 10.01.2017.

55. Войцеховский Б.В. Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика / Б.В. Войцеховский, А. Кома. – Перевод с английского — Под редакцией Н. С. Печура. — М.: Химия, 1990. — 152 с.

56. Леффлер У.Л. Переработка нефти / У.Л. Леффлер. – М.: Олимп-Бизнес, 2004. — С. 224.

57. Суербаев Х.А. Катализ в нефтепереработке. Ч. 1 / Х.А. Суербаев, К.А. Жубанов, К.М. Шалмагамбетов. – А.: Казак университеті, 2001. – С. 52.

58. Соляр Б.З., Разработка процесса каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов: технология и аппаратурное оформление / Соляр Б.З., Глазов Л.Ш., Климцева Е.А., Либерзон И.М., Мнёв М.В., Годжаев Н.Г. // Химия и технология топлив и масел. – 2010. – №3(559). – С. 19-24.

59. Катализатор для глубокого крекинга нефтяных фракций и способ его приготовления[Текст] : пат. 2 365 409 Российская Федерация : МПКВ01J 29/08, С10G 11/08 / Доронин В.П. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук – № : 2008113612/04 ; заявл. 07.04.2008 ; опубл. 27.08.2009, Бюл. № 24. – 8 с.

60. Способ приготовления микросферического катализатора для крекинга нефтяных фракций[Текст] : пат. 2 300 420 Российская Федерация : МПКВ01J 29/08 / Доронин В.П. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской Академии наук – № : 2005122037/04 ; заявл. 28.06.2005 ; опубл. 10.06.2007 , Бюл. № 16. – 9с.

61. Способ крекинга нефтяных фракций[Текст] : пат. 2 710 855 Российская Федерация : МПКС10G 11/05 / Доронин В.П. [и др.] ; заявитель и

патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Омский НПЗ" – № : 2019129197 ; заявл. 16.09.2019 ; опубл. 14.01.2020, Бюл. № 2. – 7с.

62. Катализатор совместного крекинга нефтяных фракций[Текст] : пат. 2 709 522 Российская Федерация : МПКВ01J 29/08 / Доронин В.П. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Омский НПЗ" – № : 2019129200 ; заявл. 16.09.2019 ; опубл. 18.12.2019, Бюл. № 35 – 9с.

63. Способ приготовления микросферического катализатора для крекинга нефтяных фракций[Текст] : пат. 2 673 813 Российская Федерация : МПКВ01J 29/08 Доронин В.П. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Газпромнефть - Омский НПЗ" – № : 2018133900 ; опубл. 25.09.2018, Бюл. № 34 – 8с.

64. Способ каталитического крекинга бутан-бутиленовой фракции и катализатор для его осуществления[Текст] : пат. 2 688 662 Российская Федерация : МПКС10G 11/05 Доронин В.П. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Федеральный исследовательский центр "Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук" – № : 2018127236 ; опубл. 24.07.2018, Бюл. № 15 – 8с.

65. Aghaei E. Improving the physicochemical properties of Y zeolite for catalytic cracking of heavy oil via sequential steam-alkali-acid treatments / Erfan Aghaei, Ramin Karimzadeh, Hamid Reza Godini, Aleksander Gurlo, Oliver Gorke // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2020. – № 290. – P. 1–15.

66. Avelino Corma. High-throughput synthesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18- and 10-member rings / Avelino Corma, María J. Díaz-Cabañas, José Luis Jordá, Cristina Martínez, Manuel Moliner // *Nature* – 2006. – №443.–P. 842–845.

67. Wen Q.J. Preparation of Y zeolite composites with adjustable, highly dispersed intra-crystal mesoporosity: Effect of lactic acid treatment in CTAB-assisted two-step approach / W.Q. Jiao, J. Ding, Z.B. Shi, X.M. Liang, Y.M. Wang, Y.H. Zhang, Y. Tang, M.-Y. He // *Microporous Mesoporous Materials*. –2016. –№228.–P. 237–247.

68. Abbasizadeh R. Influence of various aluminum distributions on modification of ZSM-5 zeolite framework with cobalt ions in alkane catalytic cracking / S. Abbasizadeh, R. Karimzadeh // *Research on Chemical Intermediates* / – 2019. – № 45. – P. 955–972.

69. Christiaan H.L. Texture, acidity and fluid catalytic cracking performance of hierarchical faujasite zeolite prepared by an amphiphilic organosilane / Christiaan H.L. Tempelman, Xiaochun Zhu, Kristina Gudun, Brahim Mezari, Baojian Shen, Emiel J.M. Hensen // *Fuel Processing Technology* / – Vol. 139. – 2015. – P. 248-258.

70. Wattanapaphawong, P. Effect of carbon number on the production of propylene and ethylene by catalytic cracking of straight-chain alkanes over phosphorus-modified ZSM-5 / Wattanapaphawong, P., Reubroycharoen, P., Mimura, N., Sato, O., Yamaguchi, A. // *Fuel Processing Technology* / – Vol. 202. – 2020. – P 1-7.

71. Matthias F. Influence of process parameters on single bed Ni/(Al)MCM-41 for the production of propene from ethene feedstock / Matthias Felischak, Tanya Wolff, Leo Alvarado Perea, Andreas Seidel-Morgenstern, Christof Hamel // *Chemical Engineering Science* / – 2019. – № 210. – P. 1–9.

72. Ruiyuan T. Utilization of bifunctional catalyst for upgrading petroleum residue via cracking and gasification: Effect of catalysts / Ruiyuan Tang, Meng Yuan, Kai Liu, Huafeng Li, Juntao Zhang, Yuanyu Tian // *Journal of the Energy Institute* / – 2019. – Vol 92 (6). – P. 1936-1943.

73. Aaron A. An Overview of Light Olefins Production via Steam Enhanced Catalytic Cracking / Aaron Akah, Jesse Williams, Musaed Ghram // *Catalysis Surveys from Asia* / – 2019. – № 6. – P. 1-12.

74. Гончаров Д.А. Перспективы предгидроочистки сырья каталитического крекинга / Д.А. Гончаров, А.С. Гончаров, Т.Н. Шабалина // *Химия и технология топлив и масел* / – 2010. – №3 (559). – С. 31-37.

75. Заботин Л.И. Химия и технология вторичных процессов переработки нефти / Л.И. Заботин. – С: СамГТУ, 2014. — С. 332.

76. Магеррамов А.М. Нефтехимия и нефтепереработка / А.М. Магеррамов, Р.А. Ахмедова, Ахмедова Н.Ф. – Б: «Бакы Университети», 2009. – С. 660.

77. Гусейнова А. Дж. Достижения в развитии процесса каталитического крекинга в Азербайджане / А. Дж. Гусейнова, Х. Ю. Исмаилова, Э. А. Касумзаде // Химия и технология топлив и масел / – 2011. – №1(563). – С. 13-15.

78. Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти / Р.Р. Алиев – М.: 2010. — С. 398.

79. Паркаш С. Справочник по переработке нефти / С. Паркаш. – Перевод с английского (Refining Processes Handbook). — М.: ООО "Премиум Инжиниринг", 2012. — С. 776.

80. Пресняков В.В. Установка каталитического крекинга ОАО «ТАИФ-НК» / В. В. Пресняков, А. А. Бабынин, А. К. Калимуллин, В. М. Капустин, Е. Н. Забелинская, В. А. Хавкин // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – №1(551). – С. 20-23.

81. Луговской А.И. Реконструкция установки каталитического крекинга Рязанской нефтеперерабатывающей компании / А. И. Луговской, В. Г. Соловкин, В. М. Капустин, Д. В. Бедарев, В. П. Ермаков, Е. И. Газизова // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – №1(551). – С. 24-27.

82. Агабеков В.Е. Нефть и газ. Технология и продукты переработки / В.Е. Агабеков, В.К. Косяков. – Р.: Феникс, 2014. — С. 458.

83. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей / А.К. Мановян. – М.: Химия, КолосС, 2004. — С. 456.

84. Анчита Х. Переработка тяжелой нефти. Реакторы и моделирование процессов / Х. Анчита. – Перевод с английского (Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum) под редакцией О.Ф. Глаголевой, В.А. Винокурова. — СПб.: Профессия, 2015. — С. 592.

85. Черныш М.Е. Развитие нефтеперерабатывающей промышленности в Советском Союзе. Фрагменты истории / М.Е. Черныш. – М.: Наука, 2006. – С. 320.

86. Соляр Б.З. Разработка технических решений по повышению производительности и эффективности работы установки каталитического крекинга в ОАО «ТАИФ-НК» / Б. З. Соляр, Л. Ш. Глазов, Е. А. Климцева, Н. Г. Годжаев, А.

А. Бабынин, А. К. Калимуллин // Химия и технология топлив и масел / – 2011. / – №6(568). – С. 7-10.

87. Eduardo F Villafuerte-Macías. Towards modelling production of clean fuels: Sour gas formation in catalytic cracking / Eduardo F Villafuerte-Macías, Ricardo Aguilar-López, Rafael Maya-Yescas // Journal of Chemical Technology & Biotechnology / – 2004. / – № 79(10). – P. 1113-1118.

88. Jorge Ancheyta-Jua´rez. Correlations for Predicting the Effect of Feedstock Properties on Catalytic Cracking Kinetic Parameters / Jorge Ancheyta-Jua´ rez, Felipe Lo´pez-Isunza, Enrique Aguilar-Rodr´ıguez // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1998. – №37 (12). – P. 4637-4640.

89. Bollas G. M. Bulk Molecular Characterization Approach for the Simulation of FCC Feedstocks / G. M. Bollas, I. A. Vasalos // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2004. – № 43(13). – P. 3270-3281.

90. Peng Li. Mass transfer of hydroxyethyl cellulose membranes for desulfurization of FCC gasoline: Experimental and modeling / Peng Li, Lili Zhao, Pengzheng Wei, Shuo Li, Huimin Qu, Joonghee Lee, Ying Kong, Haixiang Sun // Chemical Engineering Journal. – 2013. – №231 – P. 255-261.

91. Ёлшин А.И. Опыт эксплуатации реконструированной установки каталитического крекинга в составе комплекса ГК-3 / А. И. Ёлшин, Б. З. Соляр, Л. Ш. Глазов, И. М. Либерзон, В. М. Моисеев, И. В. Кукс, И. Е. Кузора, Д. А. Сергеев, И. Е. Сидоров, В. М. Зарубин, А. С. Грибок // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – №2(546) – С. 29-30.

92. Доронин, В.П., Разработка и внедрение цеолитсодержащих катализаторов крекинга с контролируемым содержанием редкоземельных элементов / В. П. Доронин, Т. П. Сорокина, П. В. Липин, О. В. Потапенко, Н. В. Короткова, В. И. Горденко // Катализ в промышленности. – 2014.– № 5. – С. 9–13.

93. Чоркендорф И. Современный катализ и химическая кинетика: Научное издание / Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект». – 2010. – 504 с.

94. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд. / [Р.А. Мейерс и др.] ; под редакцией О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2012. – 944 с., ил.

95. Хьюз Р. Дезактивация катализаторов: Пер. с англ. / Р. Хьюз. – М., Химия. – 1989. – 280 с.

96. Левинбук. М. Каталитический крекинг на Московском НПЗ: модификация катализатора как модернизация процесса / М. Левинбук., И. Максимов, С. Кузнецов, К. Тресак, В. Галкин // Oil&Gas Journal Russia. – 2012. – №9(64). – С. 64-73.

97. Yin C. Determination of organic sulfur compounds in naphtha. Part I. Identification and quantitative analysis of sulfides in FCC and RFCC naphthas / Yin C, Zhu G, Xia D. //Preprints American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry : general papers and symposia. – 2002. – №47 – P. 391-395.

98. Yin C. Determination of organic sulfur compounds in naphtha. Part II. Identification and quantitative analysis of sulfides in FCC and RFCC naphthas / Yin C, Zhu G, Xia D. //Preprints American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry : general papers and symposia. – 2002. – №47 – P. 398-401.

99. Corma A. Gasoline sulfur removal: kinetics of s compounds in FCC conditions / A.Corma, P. Gullbr, C. Martínez // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2001. – №134. – P. 153-165.

100. Myrstad T. Effect of nickel and vanadium on sulphur reduction of FCC naphtha / T. Myrstad, B. Seljestokken, H.Engan, E Rytte // Applied Catalysis A: General. – 2000. – №192 (2). P. 299-305.

101. Dos Santos, N. New insight on competitive reactions during deep HDS of FCC gasoline / Dos Santos, N., Dulot, H., Marchal, N., Vrinat, M. // Applied Catalysis A: General. – 2009. – №352(1-2). – P. 114–123.

102. Valla, J. A. The effect of heavy aromatic sulfur compounds on sulfur in cracked naphtha / Valla, J. A., Mouriki, E., Lappas, A. A., Vasalos, I. A. // Catalysis Today. – 2007. – №127(1-4). – P. 92–98.

103. Elanany M. Periodic density functional investigation of Lewis acid sites in zeolites: relative strength order as revealed from NH₃ adsorption / Elanany M., Koyama M., Kubo M., Broclawik M. A. // *Applied Surface Science*. – 2005. – №246. P.96-101.

104. Rozanska X. A DFT Study of the Cracking Reaction of Thiophene Activated by Small Zeolitic Clusters / Rozanska X., van Sante R.A., Hutschka F. // *Journal of Catalysis*/ – 2001/ – №200. P. 79-90.

105. Process for desulfurizing a catalytic cracking or steam cracking effluent [Текст] : пат. US4397739A : INTERNATIONAL FRANCAIS DU PETROLE IFP Energies Nouvelles IFPEN : US06/235,799 Yves JacquinChan T. [и др.] ; INTERNATIONAL FRANCAIS DU PETROLE IFP Energies Nouvelles IFPEN – № 235,799 ; опубл. 9.1983.

106. S.Y. Yu. Proceedings of the 12th International Congress on Catalysis / S.Y. Yu, W. Li, E. Iglesia, in: A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz, J.L.G. Fierro (Eds.). // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2000. – №130. – P 899.

107. Xavier Saintigny. A Theoretical Study of the Solid Acid Catalyzed Desulfurization of Thiophene / Xavier Saintigny, Rutger A. van Santen, Sylvain Clémendot, François Hutschk // *Journal of Catalysis*. – 1999. – №183(1) – P. 107-118.

108. Meggers, E. A Novel Copper-Mediated DNA Base Pair / Meggers, E., Holland, P. L., Tolman, W. B., Romesberg, F. E., & Schultz, P. G. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – № 122(43). – P. 10714–10715.

109. Marcilly Ch. Evolution of refining and petrochemicals. What is the place of zeolites / ChristianMarcilly // *Studies in Surface Science and Catalysis* – 2001. – № 135. – P. 37-60.

110. Myrstad T. Effect of nickel and vanadium on sulphur reduction of FCC naphtha / T. Myrstad, B. Seljestokken, H.Engan, E Rytte // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – №192 (2). P. 299-305.

111. Akifumi Ueno. Processing of High-Performance Catalysts / Akifumi Ueno // *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. – 2017. – P. 1-12.

112. Lisette Jaimes. Desulfurization of FCC Gasoline: Novel Catalytic Processes with Zeolites / Lisette Jaimes, Gabriela M.Tonett, Mar'ia Lujan Ferreiraz, Hugo de Lasa // International journal of chemical reactor engineering. – 2008. – №6. – P. 1-69.

113. J.A. Valla. Catalytic cracking of thiophene and benzothiophene: Mechanism and kinetics / J.A. Valla, A.A. Lappas, I.A. Vasalos // Applied Catalysis A: General. – 2006. – №297. – P. 90–101.

114. 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.

115. 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.

116. 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.

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

118. G.Y. Nazarova. Vacuum distillate catalytic cracking technology modelling: feedstock and products composition and properties investigation / G.Y. Nazarova, E.N. Ivashkina, A.A. Oreshina, E.K. Vymyatnin, G.Z. Seytenova, G.R. Burumbaeva // Petroleum and Coal. – 2020. – № 2(62). – С. 380-389.

119. G.Y. Nazarova. The quantity and amorphicity determination of oxidable coke on the zeolite-containing catalysts of cracking / G.Y. Nazarova, E.N. Ivashkina,

A.A. Oreshina, G.R. Burumbaeva, E.K. Vumyatnin, G.Z. Seytenova, T.V. Artcer // *Petroleum and Coal*. – 2019. – № 5(61). – С. 1209-1213.

120. А.А. Кислинская. Разработка математической модели процесса каталитического крекинга смеси вакуумного дистиллята и остатков вторичных процессов / А.А. Кислинская, Г.Ю. Назарова, Г.Р. Бурумбаева // *ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ. Материалы XIX Международной имени профессора Л.П. Кулёва научно-практической конференции студентов и молодых ученых. Томский политехнический университет*. – 2018. – С. 374-375.

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

122. Г.Ю. Назарова. Прогнозирование выхода и качества бензина, жирного газа и кокса с установки каталитического крекинга с учетом группового состава вакуумного дистиллята / Г.Ю. Назарова, Г.Р. Бурумбаева // *ПРОБЛЕМЫ ГЕОЛОГИИ И ОСВОЕНИЯ НЕДР. труды XXI Международного имени академика М.А. Усова симпозиума студентов и молодых учёных, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина. Национальный исследовательский Томский политехнический университет*. – 2017. – С. 335-337.

123. G.Y.Nazarov. The testing of a kinetic model of catalytic cracking in the "с-200" section of the kt-1/1 installation of oil refining plants in Kazakhstan / G.Y.Nazarov, G.R. Burumbaeva, G.J. Seytenova // *Материалы XVII Международной имени профессора Л.П. Кулёва научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 120-летию Томского политехнического университета. Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ); Институт природных ресурсов (ИПР); Институт физики высоких технологий (ИФВТ); Физико-технический институт (ФТИ); Сибур-Холдинг*. – 2016. – С. 513-515.

124. Г.Ю. Назарова. Определение группового состава сырья и продуктов процесса каталитического крекинга при переработке вакуумного дистиллята из смеси казахстанской и западно-сибирской нефти / Г.Ю. Назарова, Г.Р. Бурумбаева, Г.Ж. Сейтенова // Проблемы геологии и освоения недр. Труды XX Международного имени академика М.А. Усова симпозиума студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета: в 2 томах. Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Институт природных ресурсов (ИПР); Общество инженеров-нефтяников, международная некоммерческая организация, Студенческий чептер; Под редакцией А. Ю. Дмитриева. – 2016. – С. 533-535.

125. Сталл Д. Химическая термодинамика органических соединений / пер. с англ. – Москва: Изд-во «Мир», 1971. – 809 с.

126. Назарова Г.Ю. Повышение эффективности процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята в лифт-реакторе с применением метода математического моделирования: дис.... канд. техн. наук: 02.00.13 / Назарова Галина Юрьевна. – Томск, 2019. – 187 с.

127. Гуреев, А. А. Производство высокооктановых бензинов / А. А. Гуреев, Ю. М. Жоров, Е. В. Смидович. – М.: Химия, 1981. – 224 с.

128. Вялых И.А. Разработка алгоритмов интеллектуализации системы управления реакторным блоком технологической установки каталитического крекинга на основе нечетких продукционных моделей: дис.... канд. техн. наук: 05.13.06 / Вялых Илья Анатольевич. – Пермь, 2011. – 114 с.

129. Хассан Саид Хассан Сехейм. Кинетико-математическое моделирование процесса каталитического крекинга в сквозно-проточном режиме: дис.... канд. техн. наук: 05.17.07 / Хассан Саид Хассан Сехейм. – Москва, 2005. – 139 с.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2016663331

**Расчет показателей каталитического крекинга с учетом
состава перерабатываемого сырья**

Правообладатель: *федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический
университет» (RU)*

Авторы: *Ивашкина Елена Николаевна (RU), Назарова Галина
Юрьевна (RU), Иванчина Эмилия Дмитриевна (RU), Бурумбаева
Галия Рашидовна (KZ)*

Заявка № 2016661231

Дата поступления 24 октября 2016 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 05 декабря 2016 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ

РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

СВИДЕТЕЛЬСТВО
О ВНЕСЕНИИ СВЕДЕНИЙ В ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РЕЕСТР
ПРАВ НА ОБЪЕКТЫ, ОХРАНЯЕМЫЕ АВТОРСКИМ ПРАВОМ
 № 12201 от «28» сентября 2020 года

Фамилия, имя, отчество, (если оно указано в документе, удостоверяющем личность) автора (ав):
БУРУМБАЕВА ГАЛИЯ РАШИПОВНА, СЕЙТЕНОВА ГАЙНИ ЖУМАГАЛИЕВНА, ДЮСОВА
РИЗАГУЛЬ МУСЛИМОВНА

Вид объекта авторского права: программа для ЭВМ

Название объекта: Моделирующая компьютерная программа с учетом дезактивации катализатора
процесса каталитического крекинга

Дата создания объекта: 03.08.2020





Купит тұтысуға арналған <http://www.kazpatent.kz/ru/сайттың>
 "Авторлық құқық" бөлімінде тіркелген болсаңыз: <https://copyright.kazpatent.kz>

Подлинность документа возможно проверить на сайте [kazpatent.kz](http://www.kazpatent.kz)
 в разделе «Авторское право»: <https://copyright.kazpatent.kz>

Подписано ЭЦП

Куаныров Е.С.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

СВИДЕТЕЛЬСТВО
О ВНЕСЕНИИ СВЕДЕНИЙ В ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РЕЕСТР
ПРАВ НА ОБЪЕКТЫ, ОХРАНЯЕМЫЕ АВТОРСКИМ ПРАВОМ
№ 12231 от «29» сентября 2020 года

Фамилия, имя, отчество, (если оно указано в документе, удостоверяющем личность) автора (ов):
**БУРУМБАЕВА ГАЛИЯ РАШИДОВНА, СЕЙТЕНОВА ГАЙНИ ЖУМАГАЛIEВНА, ДЮСОВА
РИЗАГУЛЬ МУСЛИМОВНА**

Вид объекта авторского права: программа для ЭВМ

Название объекта: Симулятор программного обеспечения процесса каталитического крекинга

Дата создания объекта: 03.08.2020

Құжат тәуірсіздігіне <http://www.kazpatent.kz/ru/online/>
"Авторлық құқық" бөлімінде көрсетілген. Үлгісі: <https://copyright.kazpatent.kz>

Подлинность документа возможно проверить на сайте [kazpatent.kz](http://www.kazpatent.kz)
в разделе «Авторское право» <https://copyright.kazpatent.kz>

Подписано ЭЦП Куантыров Е.С.

МЕМОРАНДУМ

№. 20041.12

между

ТОО "ПНХЗ"
и
РГП на ПХВ "ПГУ им. С.Торайгырова"

О ПАРТНЁРСТВЕ и НАМЕРЕНИИ

Дата вступления в силу: « 24 » 04 2020 года

Настоящий Меморандум о партнерстве и намерении содержит конфиденциальную информацию, которая не может быть опубликована, использована (то есть воспроизведена любым способом, переведена, переработана, распространена) или раскрыта каким-либо способом без письменного согласия Сторон, подписавших этот Меморандум.

г. ПАВЛОДАР

« 24 » АПРЕЛЯ 2020г.

МЕМОРАНДУМ О ПАРТНЕРСТВЕ И НАМЕРЕНИИ

Настоящий Меморандум составлен и заключен «24» 04 2020 года между:

ТОО «Павлодарский нефтехимический завод», в дальнейшем именуемым «Партнер-1», в лице Генерального директора **Алсентова Оспанбека Балтабаевича**, действующего на основании Устава, с одной стороны,
и **РГП на ПХВ «Павлодарский государственный университет имени С. Торайгырова»**, в дальнейшем именуемым «Партнер-2», в лице ректора **Бегентаева Мейрама Мухаметрахимовича**, действующего на основании Устава, с другой стороны,
в дальнейшем совместно именуемые как «Стороны», заключили настоящий Меморандум о партнерстве и намерении за № 2004.12 от «24» 04 2020 года (далее – Меморандум) о нижеследующем:

СТАТЬЯ 1. ЦЕЛЬ МЕМОРАНДУМА

- 1.1. Целью настоящего Меморандума является установление и обеспечение взаимовыгодного партнерства и намерений Сторон в научно – исследовательской деятельности;
- 1.2. Стороны договорились о том, что реализация цели, указанной в п.1.1. Меморандума, будет осуществляться Партнером-2 самостоятельно и за свой счет.
- 1.3. В целях исполнения настоящего Меморандума Стороны с учетом п.1.2. Меморандума определяют следующие сферы взаимного партнерства и сотрудничества:
 - научно – исследовательские;
 - опытно – конструкторские;
 - испытательские;
 иные виды взаимоотношений, согласованные Сторонами в процессе сотрудничества.
- 1.4. Конкретные условия сотрудничества, вытекающие из целей и задач настоящего Меморандума, и иные условия, признаваемые Сторонами как существенные, при необходимости, будут указаны в Основном договоре.

СТАТЬЯ 2. НАМЕРЕНИЯ СТОРОН

В рамках настоящего Меморандума Стороны соглашаются, что:

- 2.1. Партнер-1 обсудит с Партнером-2 сферы взаимного партнерства и сотрудничества в научно – исследовательской деятельности.
- 2.2. Партнер-2, при наличии письменного согласия Партнера-1, проводит научно – исследовательские, опытно – конструкторские и испытательные работы в рамках норм технологического регламента установок.

СТАТЬЯ 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТОРОН

- 3.1. В рамках настоящего Меморандума Стороны осуществляют взаимодействие на принципах:
 - равенства, честного партнерства и уважения интересов;
 - взаимной выгоды и защиты интересов друг друга;
 - оказания услуг на конкурентных условиях;
 - определения долей участия размерами вкладов сторон в случае осуществления совместных проектов;
 - открытости по отношению друг к другу и во взаимоотношениях с третьими лицами;
 - публичности и готовности расширения рамок сотрудничества за счет включения третьих лиц;
 - соответствия деятельности Сторон их целям и видам деятельности;




7.12. Настоящий Меморандум составлен в 2-х идентичных экземплярах (на казахском и русском языках), имеющих одинаковую юридическую силу, по одному экземпляру для каждой из Сторон.

**СТАТЬЯ 8. ЮРИДИЧЕСКИЕ АДРЕСА,
ПОДПИСИ И ПЕЧАТИ СТОРОН**

Товарищество с ограниченной
ответственностью «Павлодарский
нефтехимический завод»
РК, 140000, г. Павлодар,
ул. Химкомбинатовская, 1
БИН 001140000362

РГП на ПХВ «Павлодарский
государственный университет
имени С. Торайгырова»
РК, 140008, г. Павлодар,
ул. Ломова, 64
БИН 990140004654

Генеральный директор

Ректор

 / Алseitов О.Б.

 / Бегентаев М.М.



20 10 г.



20 10 г.

6