



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки 18.03.01 Химическая технология
ООП Химическая технология переработки нефти и газа
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

Тема работы
Моделирование процесса регенерации катализатора в технологии каталитического крекинга

УДК 665.644.2.097.3

Обучающийся:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д92	Самсонов Илья Алексеевич		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Назарова Галина Юрьевна	К.Т.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП	Креницына Зоя Ва- сильевна	К.Т.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподава- тель ООД ШБИП	Гуляев Милий Все- володович	—		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП, должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Мойзес Ольга Ефи- мовна	К.Т.Н.		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОСВОЕНИЯ ООП
«Химическая технология переработки нефти и газа»
(направление подготовки 18.03.01 «Химическая технология»)

Код компетенции	Наименование компетенции
Универсальные компетенции	
УК(У)–1	Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач
УК(У)–2	Способен определять круг задач в рамках поставленной цели и выбирать оптимальные способы их решения, исходя из действующих правовых норм, имеющихся ресурсов и ограничений
УК(У)–3	Способен осуществлять социальное взаимодействие и реализовывать свою роль в команде
УК(У)–4	Способен осуществлять деловую коммуникацию в устной и письменной формах на государственном языке Российской Федерации и иностранном(–ых) языке(–ах)
УК(У)–5	Способен воспринимать межкультурное разнообразие общества в социально–историческом, этическом и философском контекстах
УК(У)–6	Способен управлять своим временем, выстраивать и реализовывать траекторию саморазвития на основе принципов образования в течение всей жизни
УК(У)–7	Способен поддерживать должный уровень физической подготовленности для обеспечения полноценной социальной и профессиональной деятельности
УК(У)–8	Способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций
УК(У)–9	Способен проявлять предприимчивость в практической деятельности, в т.ч. в рамках разработки коммерчески перспективного продукта на основе научно–технической идеи
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)–1	Способен и готов использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности
ОПК(У)–2	Готов использовать знания о современной физической картине мира, пространственно–временных закономерностях, строении вещества для понимания окружающего мира и явлений природы
ОПК(У)–3	Готов использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире
ОПК(У)–4	Владеет пониманием сущности и значения информации в развитии современного информационного общества, осознанием опасности и угрозы, возникающих в этом процессе, способностью соблюдать основные требования информационной безопасности, в том числе

	защиты государственной тайны
ОПК(У)–5	Владеет основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации, навыками работы с компьютером как средством управления информацией
ОПК(У)–6	Владеет основными методами защиты производственного персонала и населения от возможных последствий аварий, катастроф, стихийных бедствий
Профессиональные компетенции	
ПК(У)–1	Способен и готов осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК(У)–2	Готов применять аналитические и численные методы решения поставленных задач, использовать современные информационные технологии, проводить обработку информации с использованием прикладных программных средств сферы профессиональной деятельности, использовать сетевые компьютерные технологии и базы данных в своей профессиональной области, пакеты прикладных программ для расчета технологических параметров оборудования
ПК(У)–3	Готов использовать нормативные документы по качеству, стандартизации и сертификации продуктов и изделий, элементы экономического анализа в практической деятельности
ПК(У)–4	Способен принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения
ПК(У)–5	Способен использовать правила техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности и нормы охраны труда, измерять и оценивать параметры производственного микроклимата, уровня запыленности и загазованности, шума, и вибрации, освещенности рабочих мест
ПК(У)–6	Способен налаживать, настраивать и осуществлять проверку оборудования и программных средств
ПК(У)–7	Способен проверять техническое состояние, организовывать профилактические осмотры и текущий ремонт оборудования, готовить оборудование к ремонту и принимать оборудование из ремонта
ПК(У)–8	Готов к освоению и эксплуатации вновь вводимого оборудования
ПК(У)–9	Способен анализировать техническую документацию, подбирать оборудование, готовить заявки на приобретение и ремонт оборудования
ПК(У)–10	Способен проводить анализ сырья, материалов и готовой продукции, осуществлять оценку результатов анализа
ПК(У)–11	Способен выявлять и устранять отклонения от режимов работы технологического оборудования и параметров технологического процесса
Профессиональные компетенции университета	

ДПК(У)–1	Способен планировать и проводить химические эксперименты, проводить обработку результатов эксперимента, оценивать погрешности, применять методы математического моделирования и анализа при исследовании химико–технологических процессов
ДПК(У)–2	Готов изучать научно–техническую информацию, отечественный и зарубежный опыт по тематике исследования
ДПК(У)–3	Готов использовать знания фундаментальных физико–химических закономерностей для решения возникающих научно–исследовательских задач, самостоятельного приобретения физических знаний, для понимания принципов работы приборов и устройств, в том числе, химических реакторов
ДПК(У)–4	Готов использовать информационные технологии при разработке проектов
ДПК(У)–5	Готов изучать научно–техническую информацию, отечественный и зарубежный опыт по тематике исследования на английском языке



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа ИШПР

Направление подготовки (ООП/ОПОП) 18.03.01 «Химическая технология»

Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП/ОПОП

_____ Мойзес О.Е.
(Подпись) (Дата) (ФИО)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

Обучающийся:

Группа	ФИО
2Д92	Самсонов Илья Алексеевич

Тема работы:

Моделирование процесса регенерации катализатора в технологии каталитического крекинга	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	30.01.2023 № 30–98/с

Срок сдачи обучающимся выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе (наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к функционированию (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.)</p>	<p>Объектом исследования является реакторно–регенераторный блок промышленной установки каталитического крекинга, технологические режимы работы регенератора.</p>
<p>Перечень разделов пояснительной записки подлежащих исследованию, проектированию и разработке (аналитический обзор литературных источников с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе)</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1) Обзор технологий каталитического крекинга, современное состояние, аппаратурное оформление процесса; 2) Катализаторы крекинга: структура, классификация, основные свойства, влияние на проведение процесса каталитического крекинга; 3) Дезактивация катализатора коксообразующими структурами: закономерности, структура кокса, влияние технологических параметров на коксообразование; 4) Физико–химические основы процесса регенерации катализатора, требования, режимы; 5) Математические модели регенерации катализатора; 6) Описание объекта исследования, мониторинг промышленных данных;

	<p>7) Расчет параметров модели: материальный баланс, обоснование псевдооживления в регенераторе, гидродинамические параметры, состав кокса;</p> <p>8) Составление математической двухфазной пузырьковой модели процесса регенерации;</p> <p>9) Верификация модели.</p> <p>10) Анализ экономической привлекательности, ресурсоэффективности и ресурсосбережения работы.</p> <p>11) Анализ рисков и опасностей проведения исследования и составление перечня нормативных документов для их регулирования.</p> <p>12) Обобщение результатов и формулирование выводов по итогам проделанной работы.</p>
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	Технологическая схема реакторно-регенераторного блока, чертеж регенератора.
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Криницына Зоя Васильевна
Социальная ответственность	Гуляев Милий Всеволодович

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель / консультант (при наличии):

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Назарова Галина Юрьевна	к. т. н.		

Задание принял к исполнению обучающийся:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д92	Самсонов Илья Алексеевич		



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа ИШПР

Направление подготовки (ООП/ОПОП) 18.03.01 «Химическая технология» Химическая технология переработки нефти и газа

Уровень образования Бакалавриат

Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

Период выполнения весенний семестр 2023 учебного года

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ–ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Обучающийся:

Группа	ФИО
2Д92	Самсонов Илья Алексеевич

Тема работы:

Моделирование процесса регенерации катализатора в технологии каталитического крекинга

Срок сдачи обучающимся выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01.02.2023	Литературный обзор: современные технологии каталитического крекинга, катализаторы процесса, коксообразование и дезактивация, математические модели процесса окислительной регенерации	10
21.02.2023	Описание объекта исследования, мониторинг работы промышленной установки каталитического крекинга	15
19.03.2023	Расчет параметров процесса регенерации: материальный баланс, гидродинамический режим, состава кокса	25
05.04.2023	Составление математической двухфазной пузырьковой модели регенерации катализатора каталитического крекинга. Верификация модели. Обсуждение результатов	30
15.04.2023	Разработка раздела «Социальная ответственность»	10
28.04.2023	Разработка раздела «Финансовый менеджмент»	10

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Назарова Галина Юрьевна	к.т.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП/ОПОП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Мойзес Ольга Ефимовна	к.т.н.		

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д92	Самсонов Илья Алексеевич		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕ- СУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2Д92	Самсонов Илья Алексеевич

Школа	Инженерная школа природ- ных ресурсов	Отделение школы (НОЦ)	Отделение химической инже- нерии
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	18.03.01 Химическая технология

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресур- сосбережение»:

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально–технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Затраты на оборудования и программное обеспе- чение – 11614,0 руб.; размер оклада руководителя проекта – 26300 руб.; размер стипендии бака- лавра – 3460 руб.;
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	Продолжительность выполнения проекта – 9 ме- сяцев; дополнительная заработная плата – 15 % от основной
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Отчисления на социальные нужды во внебюд- жетные фонды – 30 %.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективно- сти и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэф- фективности и ресурсосбережения</i>	Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT–анализа проекта.
2. <i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	Определение структуры работы. Расчет трудоемкости выполнения работ. Подсчет бюджета исследования
3. <i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), фи- нансовой, бюджетной, социальной и экономической эф- фективности исследования</i>	Рассчитать показатели финансовой эффективности, ресурсоэффективности и эффективности исполнения

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. <i>Оценка конкурентоспособности технических решений</i>	
2. <i>Матрица SWOT</i>	
3. <i>График проведения и бюджет НИ</i>	
4. <i>Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ</i>	

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	30.01.2023
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ТПУ	Креницына Зоя Васи- льевна	к.т.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д92	Самсонов Илья Алексеевич		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа 2Д92		ФИО Самсонов Илья Алексеевич	
Школа	Инженерная школа природных ресурсов	Отделение (НОЦ)	Отделение химической инженерии
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	18.03.01 Химическая технология

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

Введение

- Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика) и области его применения.
- Описание рабочей зоны (рабочего места) при разработке проектного решения/при эксплуатации

Объект исследования: Моделирование процесса регенерации катализатора в технологии каталитического крекинга. Промышленная установка каталитического крекинга с непрерывно циркулирующим катализатором.

Область применения: нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия.

Вещество – микросферический цеолитсодержащий катализатор крекинга. Состав катализатора – цеолиты типа Y и ZSM-5 в катионной форме и матрица, в композицию которой входят аморфный алюмосиликат, гидроксид алюминия и бентонитовая глина.

Рабочая зона: аудитория компьютерного класса НИ ТПУ, оборудованная системами отопления, кондиционирования воздуха и естественным и искусственным освещением. *Методика:* математическое моделирование процесса регенерации катализатора в технологии каталитического крекинга.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:

- специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;
- организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.

Правовые, социально-экономические, организационно-технические и санитарно-гигиенические нормы трудового законодательства, регулирующие соблюдение безопасности при работе в процессе выполнения трудовой деятельности.

Федеральный закон от 30.12.2001 г. №197 – ФЗ, Трудовой кодекс Российской Федерации (с изменениями на 5 февраля 2018 года).

[ГОСТ Р 50923–96](#). Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения.

2. Производственная безопасность

- Анализ потенциальных вредных и опасных производственных факторов
- Обоснование мероприятий по снижению воздействий вредных и опасных производственных факторов

Анализ потенциально вредных производственных факторов:

- Производственные факторы, связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего;
- Отсутствие или недостаток необходимого искусственного освещения;
- Повышенный уровень шума;
- Производственные факторы, связанные с наличием электростатического поля и электромагнитных полей радиочастотного диапазона;
- Перенапряжение зрительного анализатора;
- Умственное перенапряжение.

Анализ потенциально опасных производственных факторов:

- Пожарная опасность;
- Производственные факторы, связанные с электробезопасностью;

Основные средства защиты:

халаты, перчатки, защитные очки, респираторы.

	Разработка мероприятий по снижению воздействия вредных и опасных факторов.
<p>3. Экологическая безопасность:</p> <ul style="list-style-type: none"> – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – обоснование решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды. 	<p>При окислительной регенерации цеолитсодержащих катализаторов крекинга вредное воздействие на окружающую среду проявляется в следующих аспектах:</p> <p>1. на атмосферу: выбросы дымовых газов регенерации (СО и СО₂) с катализаторной пылью;</p> <p>2. на гидросферу: отсутствует;</p> <p>3. на литосферу: отсутствует.</p> <p>Во избежание чрезмерного загрязнения воздуха необходимо поддерживать эффективную работу фильтров тонкой очистки дымовых газов регенерации.</p> <p>ГН 2.2.5.1313–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы.</p>
<p>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – обоснование действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий. 	<p>Чрезвычайные ситуации, которые может иницировать объект исследования: возгорание и взрыв.</p> <p>Чрезвычайная ситуация, которая может возникнуть на рабочем месте: пожар.</p> <p>В случае возникновения пожара на рабочем месте предусмотрены первичные средства пожаротушения: асбестовое одеяло, огнетушитель для тушения электрооборудования.</p>
Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
30.01.2023	

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ООД ШБИП	Гуляев Милий Всеволодович	–		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д92	Самсонов Илья Алексеевич		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа состоит из 127 страниц, 43 рисунков, 34 таблиц и 57 источников.

Ключевые слова: каталитический крекинг, катализатор, дезактивация, регенерация, регенератор, кокс, математическое моделирование.

Объектом исследования является процесс окислительной регенерации катализатора в технологии каталитического крекинга.

Цель работы – разработка математической модели процесса окислительной регенерации закоксованного катализатора крекинга способной к прогнозированию состава дымовых газов и остаточного кокса с учетом изменения характеристик катализатора.

В процессе исследования установлены закономерности протекания процесса регенерации, изучены технологические режимы и влияние параметров на проведение регенерации, а также разработан и алгоритм расчета гидродинамики (с среде Python) для определения режима движения реакционной смеси в регенераторе и выполнена его программная реализация. Разработана математическая модель окислительной регенерации катализаторов крекинга, чувствительная к изменениям их характеристик, а также к важнейшим параметрам режима – изменению высоты кипящего слоя катализатора и порозности. Модель обеспечивает прогнозирование материального баланса процесса, соотношения С/Н в коксе, состав дымовых газов и содержание остаточного кокса на катализаторе.

Область применения: предприятия топливного и нефтехимического профиля, на которых внедрен процесс каталитического крекинга.

Значимость работы: полученные результаты могут быть использованы нефтеперерабатывающих предприятиях, где используется каталитический крекинг, для прогнозирования и оптимизации процесса регенерации.

Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

Обозначения и сокращения

КК – каталитический крекинг;

ККФ – каталитический крекинг флюидизированный (с кипящим слоем);

ККЛР – каталитический крекинг с лифт-реактором;

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;

РЗЭ – редкоземельные элементы;

Нормативные ссылки

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

1. ГН 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы.

2. ГН 2.2.5.2100-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы.

3. ГОСТ 12.0.003-15. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.

4. ГОСТ 12.1.002-84. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах.

5. ГОСТ 12.1.003-83. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности.

6. ГОСТ 12.1.004-91. ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.

7. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

8. ГОСТ Р 12.1.019-2009. ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

9. ГОСТ 12.4.009-83. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

10. ГОСТ Р 50923-96. Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде.

11. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.

12. СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.

13. СН 2.2.4/2.1.8.566-96. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий. Санитарные нормы.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	17
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	19
1.1 Современные технологии каталитического крекинга.....	19
1.2 Характеристика и эксплуатационные свойства катализаторов крекинга .	27
1.3 Дезактивация и восстановление активности катализаторов крекинга вследствие коксообразования на поверхности катализатора	35
1.4 Физико–химические основы процесса окислительной регенерации отработанных катализаторов крекинга	44
1.5 Методы моделирования процесса регенерации катализатора в технологии каталитического крекинга	48
2 ОБЪЕКТ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ	56
2.1 Объект и методы исследования	56
2.2 Мониторинг работы промышленной установки окислительной регенерации.....	59
3 РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА В ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА	67
3.1 Исходные данные для исследования.....	70
3.2 Расчет материального баланса процесса регенерации	71
3.3 Расчет гидродинамического режима регенератора	76
3.3.1 Определение границ существования псевдооживленного слоя.....	76
3.3.2 Расчет высот неподвижного и кипящего слоев катализатора	79
3.3.3 Тип псевдооживления.....	81
3.3.4 Расчет коэффициентов диффузии и массообмена.....	85
3.4 Расчет соотношения С/Н в молекуле кокса.....	87
3.5 Реакционная схема процесса регенерации	88
3.6 Составление математической модели окислительной регенерации	

катализатора.....	89
3.7 Верификация модели	91
4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	93
4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	94
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	94
4.1.2 Анализ конкурентных решений	95
4.1.3 SWOT–анализ.....	96
4.2 Планирование управления научно–техническим проектом.....	99
4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования	99
4.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ	100
4.2.3 Разработка графика проведения научного исследования.....	101
4.2.4 Бюджет научно–технического исследования.....	104
4.2.4.1 Планирование материальных затрат при проведении НИ	104
4.2.4.2 Расчет затрат на оборудование и программное обеспечение для научных (экспериментальных) работ.....	105
4.2.4.3 Основная заработная плата исполнителей темы	105
4.2.4.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы	107
4.2.4.5 Отчисления во внебюджетные фонды.....	108
4.2.4.6 Накладные расходы	108
4.3 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	109
5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ.....	112
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	112
5.2 Производственная безопасность	113
5.2.1 Анализ потенциальных опасных и вредных производственных	

факторов	115
5.3 Экологическая безопасность.....	115
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	116
5.4.1 Анализ чрезвычайных ситуаций, инициирующий объект исследования.....	116
5.4.2 Анализ чрезвычайных ситуаций на рабочем месте.....	117
5.4.3 Обоснование мероприятий по предотвращению чрезвычайных ситуаций на рабочем месте	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	119
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	121
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	128

ВВЕДЕНИЕ

Нефтеперерабатывающая промышленность является одной из ключевых отраслей мировой экономики, обеспечивающая переработку нефти и газа в широкий ассортимент топлива, химических веществ и других продуктов. Одним из основных процессов, используемых в нефтеперерабатывающей промышленности, является каталитический крекинг с непрерывной регенерацией катализатора.

Каталитический крекинг – процесс, при котором высокомолекулярные углеводороды крекируются с образованием компонентов меньшей молекулярной массы в результате каталитической реакции. Технология каталитического крекинга обеспечивает производство легких нефтяных фракций, которые используются в качестве компонентов товарных бензинов и дизельных топлив и других продуктов.

Катализаторы в процессе каталитического крекинга непрерывно циркулируют в системе, реализуя цикл реакции и регенерации. В процессе окислительной регенерации, при котором отработанный катализатор подвергается воздействию кислорода воздуха с целью удаления коксовых отложений и восстановления его активности.

От условий проведения процесса регенерации определяется активность катализатора на входе в лифт–реактор и температурные условия потока, обеспечивая требуемые температуры крекинга. Тепло, выделяющееся в результате процесса регенерации катализатора обеспечивает тепловой режим реакторно–регенераторного блока, и поддерживает необходимое количество тепла, требующееся для проведения реакций крекинга (эндотермический процесс).

Эффективность стадии окислительной регенерации существенно влияет на экономику и показатели процесса каталитического крекинга. Установление оптимальных условий проведения процесса регенерации является характерной задачей математического моделирования.

Таким образом, существует необходимость разработки математической модели процесса регенерации в технологии каталитического крекинга.

Разработка и применение математической модели, учитывающей закономерности протекания реакций окисления кокса в среде воздуха является актуальной с точки зрения повышения эффективности всего процесса и моделирования полного цикла движения катализатора.

Цель работы – разработка математической модели процесса окислительной регенерации закоксованного катализатора крекинга способной к прогнозированию состава дымовых газов и остаточного кокса с учетом изменения характеристик катализатора.

Задачи исследования включают:

1. Мониторинг работы промышленной установки, расчет материального баланса процесса окислительной регенерации катализаторов крекинга;
2. Расчет соотношения С/Н в коксе и разработка реакционной схемы процесса окислительной регенерации;
3. Гидродинамический расчет регенератора с целью установления границ существования пузырькового режима псевдооживления, расчет параметров пузырей газа и коэффициентов диффузии и массообмена;
4. Разработка двухфазной пузырьковой модели окислительной регенерации катализатора и верификация модели.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Современные технологии каталитического крекинга

Технология каталитического крекинга относится к важнейшим в процессах производства высокооктанового бензина и нефтехимического сырья по всему миру, значительно повышающим глубину переработки нефти.

Мощность современных установок в среднем от 0,8 до 2,5 млн т, однако на заводах ведущих мировых компаний существуют установки и большей мощности. Она использует технологию каталитического крекинга, которая обеспечивает производство около четверти мирового объема бензина. С увеличением потребности в моторном топливе ежегодно возрастает спрос на пропилен, который составляет около 5–6 %. Олефинсодержащий газ, полученный в результате каталитического крекинга, содержит значительное количество углеводородов C_3 – C_4 (от 16,0 до 38,4 %), что делает его ценным сырьем для нефтехимической промышленности. В таблице 1.1 приведен выход продуктов каталитического крекинга [1].

Таблица 1.1 – Выход продуктов каталитического крекинга

Продукт	Выход, % мас.
Бензин	45
Легкий газойль	20
Тяжелый газойль	10
Смесь углеводородов C_3 , C_4	18
Смесь углеводородов C_1 , C_2 и H_2	3
Кокс	4

Для каталитического крекинга используются различные виды нефтяного сырья, включая вакуумные и атмосферные газойли, мазуты, газойли коксования, висбрекинга, кубовые остатки гидрокрекинга, а также их комбинации и смеси с растительным сырьем. В качестве сырья также может использоваться вакуумный дистиллят широкого фракционного состава с температурой кипения от 350 до 500 °С. Процесс проводят при температуре 450 ÷ 525 °С, давлении 0,1 ÷ 0,3 МПа.

Сырье установки каталитического крекинга содержит смесь парафинов, нафтенов, алкилароматических и других более сложных молекул. С

рециркулятом (вторичным сырьем крекинга) в процесс каталитического крекинга возвращается смесь со значительным содержанием ароматических соединений.

На нефтеперерабатывающих предприятиях используются множество различных технологических способов проведения процесса КК. Впервые КК в промышленных масштабах был внедрен в 1936 году под руководством американского химика и промышленника Э. Гудри, это был процесс периодического действия, реактор и регенератор находились в одном аппарате. В таблице 1.2 приведены этапы развития технологии КК и применяемых катализаторов [2].

Таблица 1.2 – Основные этапы эволюции катализаторов и процессов каталитического крекинга

Наименование этапа	Год	Характеристика катализатора
Внедрение процесса КК в промышленные масштабы	1935	Природная глина, активированная кислота
Первая установка с неподвижным слоем катализатора	1936	
Первая установка с движущимся слоем катализатора (ТСС)	1941	
Разработка и внедрение установки с кипящим слоем катализатора (FCC)	1942	Синтетический с низким содержанием алюминия
Установка крекинга FCC компании UOP	1947	
Установка крекинга FCC компании Kellog	1948	Сферический FCC по технологии компании Grace Davinson
Внедрение пневмотранспорта в установку ТСС	1950	
Кипящий слой микросферического катализатора	1952	Синтетический с высоким содержанием алюминия
Движущийся слой катализатора	1961	Цеолиты типов X и Y
Кипящий слой микросферического катализатора	1964	Цеолитсодержащий, полученный распылительной сушкой
Кипящий слой катализатора	1967	Ультрадисперсные цеолиты типа Y
Разработка технологии КК с использованием лифт-реактора	1970–1980	
Лифт-реакторы	1974	Промотирующие добавки в катализатор для полного окисления окиси углерода
Лифт-реакторы	1975	Пассивации металлов с помощью внедрения добавок
Движущийся слой катализатора и лифт-реакторы	1980	

Двухступенчатая регенерация	1982	Цеолиты типов RENU и USY с низким значением селективности относительно кокса
Лифт–реакторы и двухступенчатая регенерация	1983	Добавка типа ZSM–5 для повышения октанового числа
Лифт–реакторы и с 2–ступенчатая регенерация	1985	Удаление газов SO _x с помощью внедрения добавок
Новые технологии крекинга с коротким временем реакции и высокой кратностью циркуляции катализатора	1990–1997	Цеолиты типа Y с ультрастабильным состоянием

Дальнейшим этапом развития промышленного процесса КК стала разработка и внедрение непрерывного процесса, включающего реакторно–регенераторный блок. В 1942 году были созданы установки каталитического крекинга с шариковым алюмосиликатным катализатором и с микросферическим алюмосиликатным катализатором, который контактировал с сырьем в псевдоожиженном слое. На рисунке А1 (приложение А) представлена схема этой установки. Использовался сначала легкий, а потом вакуумный газойль в качестве сырья. Эти установки работали до середины 60–х годов, пока не были открыты цеолиты, которые революционизировали область каталитического крекинга. Цеолитсодержащие алюмосиликатные катализаторы значительно увеличили выход высокооктанового бензина в процессе крекинга, но потребовали серьезных конструктивных изменений в реакторно–регенераторном блоке. Лифт–реактор заменил реактор с псевдоожиженным слоем, в котором протекали основные реакции крекинга вакуумного газойля (Рисунок А2, б). Для снижения выхода оксида углерода (I) CO в катализатор вводили промотирующие добавки для полного окисления CO.

Дальнейшее усовершенствование процесса КК связано с разработкой катализатора Millisecond (MSCC), в котором были улучшены методы подготовки остаточных видов сырья и применили экологически чистые способы эксплуатации промышленных установок. Схема технологии MSCC представлена на рисунке А3.

Наибольшее распространение в схемах зарубежных НПЗ получили системы ККФ с микросферическим цеолитсодержащим катализатором, а на российских НПЗ – аналогичные им установки типа Г–43–107.

На российских нефтеперерабатывающих предприятиях эксплуатируются установки КК трех поколений, разработанных по российским проектам [3]:

- I поколения (термофор) типа 43–102 (с циркуляцией шарикового алюмосиликатного катализатора), построенные в 1950–1964 гг.;
- II поколения типа 1А/1М, ГК–3, 43–103 (с «кипящим» слоем микросферического цеолитсодержащего катализатора), построенные в 1963–1969 гг.;
- III поколения типа Г–43–107, КТ–1/1 (с лифт–реактором).

За рубежом часто используют установки КК для обработки остаточного нефтяного сырья с целью получения максимального количества газообразных углеводородов, таких как этилен, пропилен и другие, а также высокооктанового компонента бензина:

- установки с ультракоротким временем контакта – процесс MSCC;
- установки с максимальным выходом олефинов (процессы DCC, PetroFCC и др.);
- установки остаточного нефтяного сырья типа R2R и процесс RCC.

Хотя процесс оформления блока реактор–регенератор имеет общие тенденции, конструкции блока могут значительно отличаться. На практике применяются различные варианты, основные из которых описаны ниже [2].

- параллельное разновысотное расположение реактора и регенератора с напорным транспортом катализатора.
- параллельное равновысотное расположение реактора и регенератора с транспортом катализатора в U–образных катализаторопроводах (установка 43–103).
- соосное расположение реактора и регенератора с напорным транспортом катализатора (установка ГК–3).

На рисунке А4 представлен тип реакторно–регенераторного блока установки КК с кипящим слоем микросферического катализатора – «Ortoflow» с основным расположением реактора и регенератора. Реакции КК происходят во время контакта сырья, которое поступает в реактор, и катализатора. Продукты реакции отводятся через верх реактора в ректификационную колонну, а дезактивированный коксом катализатор направляется на регенерацию пневмотранспортом.

Наиболее распространенной считается установка каталитического крекинга с лифт–реактором на микросферическом цеолитсодержащем катализаторе. Она была впервые построена в 1971 году по лицензии фирмы UOP и имеет российский аналог – комбинированная установка Г–43–107. На рисунке А5 изображена данная установка.

Внедрение микросферических катализаторах предполагает использование вакуумного газойля, предварительно очищенного и нагреваемого в теплообменниках до 260 °С. Через форсунки низа лифт–реактора 12 приходит сырье для смешения с катализатором. Температура процесса составляет 515 ÷ 520 °С, при подходе к сепарационной зоне реактора 9, продукты отделяются от катализатора, заканчивая реакционный процесс. Затем продукты реакции направляется в ректификационный блок.

Катализатор, который содержит кокс, поступает в десорбер – отпарную зону 10, где происходит отпарка в противотоке с водяным паром. Десорбер секционирован каскадными перфорированными конусами, которые предотвращают поршневый режим. В нижней части десорбера установлены кольцевые коллекторы для ввода водяного пара, а в верхней части – форсунки для ввода шлама, то есть остатков из ректификационной колонны, содержащих унесенный из реактора катализатор. Катализатор затем самотеком поступает в регенератор 11, где кокс с поверхности катализатора выжигается.

Процесс каталитического крекинга был существенно модернизирован в виду утяжеления сырья, появились установки с ультракоротким временем контакта, которые минимизируют закоксовывание катализатора. Процесс MSCC является разработкой компании UOP (Рисунок А3). Сырье вводится

перпендикулярно потоку катализатора, происходит контакт сырья и катализатора, после чего продукты транспортируются в систему сепарации. Время контакта сокращается до 0,1 секунды, что способствует первичным реакциям деструкции углеводородов.

Установки ККЛР (III поколения) с двухступенчатым регенератором широко используются для переработки тяжелых видов сырья в различных странах мира, включая США, Японию, Китай, Индонезию, Южную Корею и страны Западной Европы. Эти установки способны обрабатывать смеси прямогонных газойлей с мазутом или гидроочищенным мазутом, а также гудрон после деметаллизации и деасфальтизации, содержащие до 66 мг/кг суммы ванадия и никеля и с коксумостью до 8–10 %. Производительность установок составляет от 2 до 4 млн тонн в год [4].

Процессы, использующие установки ККЛР (III поколения) с двухступенчатым регенератором, отличаются наличием комбусторов катализатора в регенераторах, которые используются для снятия избыточного тепла регенерации. Различные установки отличаются расположением ступеней регенерации и способом отвода дымовых газов регенерации.

Установки, перерабатывающие тяжелые виды сырья, используют предварительный подогрев сырья. Одновременно температуры в реакторе и регенераторе повышаются на 10 и 25 °С соответственно. Для утилизации угарного газа применяются различные методы, такие как дожиг, иногда обогащение воздуха кислородом, пассивация металлов, впрыск водяного пара на распыл сырья и более эффективные форсунки. При переработке тяжелых видов сырья концентрация металлов на равновесных катализаторах повышается, что приводит к увеличению расхода катализаторов (от 0,5 до 4 кг/м³).

В 1991 году компания Барко из США представила новую технологию КК 4-го поколения с ультракоротким временем контакта, известную как миллисекундный крекинг (ККМС) (см. Рисунок А6, в). Сырье предварительно нагревается и диспергируется, затем вводится перпендикулярно потоку катализатора, нисходящему из регенератора. Крекинг происходит на горизонтальном патрубке

небольшой длины, после чего продукты реакции и катализатор направляются в сепаратор с циклонами для быстрого разделения. Катализатор, отпаренный водяным паром, возвращается в регенератор с кипящим слоем (одно– или двухступенчатый, в зависимости от коксообразования сырья). Благодаря очень короткому времени контакта (менее 0,1 с), доля нежелательных вторичных реакций значительно снижается. Это приводит к увеличению выхода бензина и $\sum C_3 - C_4$, а также к снижению выхода газойлевых фракций. Капитальные затраты на монтаж реактора ККМС примерно на 20–30 % меньше благодаря его небольшим размерам и малой высоте по сравнению с лифт–реакторами. [4]. В таблице 1.4 представлены режимы и материальный баланс установки ККМС.

Таблица 1.4 – Режим и материальный баланс установки ККМС (сырье – гидроочищенный ВГ (350...500 °С) Западно–сибирской нефти, коксуемость – 6,5 %)

Катализатор DA-250	I	II
<i>Температура, °С</i>		
сырья	274	243
в реакторе	510	527
в регенераторе	695	704
<i>Кратность циркуляции катализатора</i>	6,9	8,3
<i>Выход, % мас.</i>		
C ₂	2,81	3,19
C ₃	5,15	6,07
C ₄	8,95	10,44
C ₅ + бензин	43,54	47,90
ЛКГ	25,26	19,18
ТКГ	9,40	7,63

В процессах RCC, R–2–R и НОС достигается выход $\approx 55...65$ % об. бензина (н. к. — 220 °С) и 22...28 % об. $\sum C_3 - C_4$. В таблице 1.3 приведены показатели качества сырья и выходы продуктов ККЛР [4]. Реакторный блок процесса НОС отличается соосным расположением реактора и регенератора с внешним монтажом лифт–реактора.

Таблица 1.3 – Качество сырья и выходы продуктов ККЛР

Параметр	РСС мазут	R-2-R мазут	НОС мазут
Коксуемость по Конрадсону	-	6,0	5,9
Содержание металлов (Ni + V), г/т	44,0	22,0	29,3
<i>Выход:</i>			
сухой газ + H ₂ S, % мас.	3,3	4,7	3,4
C ₃ -C ₄ , % об	25,2	28,4	23,5
бензин с к.к 221 °С, % об.	57,8	60,9	65,3
легкий газойль с к. к. 343 °С, % об.	15,0	12,1	14,5
тяжелый газойль > 343 °С, % об.	8,4	5,7	4,0
кокс, % мас.	8,4	7,5	8,7

Результат использования остаточного, высокосмолистого сырья растет температура регенерации, появляется необходимость внедрять новые конструкционные особенности, например, увеличение объема регенератора, многоступенчатая регенерации, холодильники для катализатора и прочего, для эффективного проведения процесса КК.

В работе [5] авторы использовать двухступенчатую регенерацию для ввода в систему реакции регенерации свежий катализатор. Схема установки приведена на рисунке А7. Через стояк отработанный катализатор из реактора направляется в первый регенератор с псевдооживленным слоем. В основание первого регенератора с псевдооживленным слоем через воздушный распределитель вводится поток кислородсодержащего газа и дополнительный пар из трубы, которые контактируют с отработанным катализатором, вызывая реакцию горения кокса. Частично восстановленный катализатор и дымовой газ направляются в основание второго регенератора с псевдооживленным слоем через второй распределитель. Основание второго регенератора с псевдооживленным слоем получает пар и дополнительный поток кислородсодержащего газа через трубу. Во втором регенераторе частично восстановленный катализатор полностью регенерируется. Часть регенерированного катализатора из второго регенератора смешивается с отработанным катализатором и вводится в основание первого регенератора через стояк.

Оставшийся регенерированный катализатор повторно направляется в основание лифт–реактора.

В работе [6] представлена технология с двумя лифт–реакторами и двухступенчатой регенерацией. Схема представлена на рисунке А8. Первая ступень регенерации обеспечивает частичную регенерацию катализатора, на выходе из второй ступени катализатор полностью регенерирован. Катализаторы подаются соответственно в первый и второй лифт–реакторы, в которые подаются различные потоки сырья, состоящие из углеводородного сырья и рециркулирующего потока. Также имеется один реакторный сосуд для направления закоксованного катализатора в устройство регенерации. Катализатор в системе имеет различную активность МАГ в зависимости от степени регенерации. Частично регенерированный катализатор имеет активность $30 \div 65$ % мас. и показатель содержания углерода на регенерированном катализаторе (CRC) примерно $0,2 \div 0,5$ % мас. Полностью регенерированный катализатор имеет активность от $50 \div 80$ % мас.

Таким образом, в зависимости от типа сырья установок каталитического крекинга технологии различаются существенно, как с точки зрения конструктивных особенностей, так и типов применяемых катализаторов.

1.2 Характеристика и эксплуатационные свойства катализаторов крекинга

Лидирующую позицию в выборе катализатора для процесса сохраняют цеолитсодержащие катализаторы – гетерогенные многофазные катализаторы на основе цеолитов. Катализаторы крекинга включают следующие основные компоненты: матрица (носитель), активный компонент (цеолит), вспомогательные активные и неактивные добавки.

Современные катализаторы крекинга используют матрицу катализаторов, которая выполняет две функции: носитель для диспергирования цеолита и вспомогательных добавок, а также слабый кислотный катализатор для первичного крекирования высокомолекулярного нефтяного сырья [4]. Для материала матрицы применяют синтетический аморфный алюмосиликат с высокой удельной

поверхностью и оптимальной поровой структурой, которая обеспечивает доступ для крупных молекул сырья. Химический состав аморфного алюмосиликата может быть выражен формулой $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2)$, где x — число молей SiO_2 на 1 моль Al_2O_3 (синтез из жидкого стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ и сернокислого алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Обычно в промышленных аморфных алюмосиликатах содержание оксида алюминия находится в пределах 6 – 30 % мас.

Активным компонентом катализаторов крекинга является цеолит, который позволяет осуществлять каталитические превращения углеводородов сырья с образованием конечных целевых продуктов.

Цеолиты представляют собой алюмосиликаты с трехмерной кристаллической структурой следующей общей формулы $\text{Me}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где n – валентность катиона металла Me ; x – мольное соотношение оксидов кремния и алюминия, называемое силикатным модулем; y — число молей воды. На рисунке 1.1 представлена структура частицы катализатора технологии КК.



Рисунок 1.1 – Химический и структурный состав частицы катализатора КК [5]

Для обеспечения максимального выхода целевых продуктов и минимального количества побочных, а также для достижения высоких технико–экономических показателей процесса, КК предъявляет к катализаторам ряд требований к катализаторам [5]:

- активность, селективность и доступность;

- устойчивость к истиранию: частицы катализатора должны быть устойчивы к механическому воздействию при циркуляции;
- гидротермальная стабильность: катализатор должен быть способен выдерживать температуру и парциальное давление пара в регенераторе;
- устойчивость к металлам: катализатор должен выдерживать действия ядов;
- селективность по коксу: катализатор должен производить минимальное количество кокса при высокой активности крекинга, особенно при переработке более тяжелого сырья;
- склонность к псевдооживлению: компоненты катализатора должны быть доступны в форме, обеспечивающей псевдооживление в регенераторе.

Для катализаторов крекинга промышленный интерес представляют катализаторы, изображённые на рисунке 1.2.

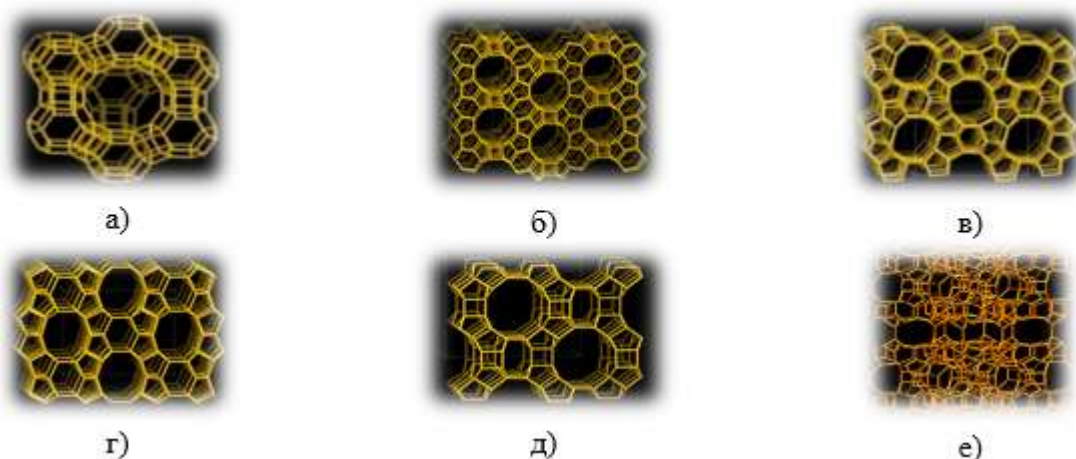


Рисунок 1.2 – Структура промышленных цеолитов [6]: а) типа FAU; б) типа BEA; в) MFI; г) FER; д) MOR; е) MWW

Цеолиты типа X, Y и ZSM-5, широко используются в промышленности для крекинга. Цеолиты типа X и Y имеют одинаковую структуру, отличающуюся от структуры цеолита типа ZSM-5 размером пор и решеточным кремнеземным модулем. Решеточный кремнеземный модуль для цеолитов типа X составляет 2–2,5, для цеолитов типа Y – более 3, а для цеолитов типа ZSM-5 – более 25.

Структура цеолита типа Y представлена трехмерной пористой системой, в которой поры малого диаметра соединены с порами большего диаметра. Структура цеолита типа ZSM-5 состоит из трехмерной системы слегка эллиптических пор диаметром от 4,46 до 6,36 Å.

Обычно цеолиты синтезируют в натриевой форме. Однако, присутствие ионов натрия в цеолитах может вызывать нежелательные реакции, поэтому ионы натрия замещают на катионы аммония и РЗЭ с помощью ионного обмена, что способствует формированию сильных брэнстедовских центров на поверхности цеолитов.

Кроме того, в состав каталитической системы могут входить добавки, направленные на увеличение октанового числа бензина, промотирование окисления СО в СО₂, снижение содержания серы в продуктах крекинга и т.д. Выбор катализаторов оказывает существенное влияние на эффективную работу установки КК. Некоторые параметры являются регулируемыми, они позволяют достичь требуемого выхода и качества бензиновой фракции.

Регулирование конверсии сырья, выхода бензиновой фракции и олефинов, октанового числа бензиновой фракции, а также расхода катализатора зависят от содержания цеолита Y и Re₂O₃. Мольное соотношение SiO₂/Al₂O₃ и остаточное содержание Na₂O в цеолите Y также влияют на конверсию сырья, выход и компонентный состав бензиновой фракции.

Микросферические цеолитсодержащие катализаторы крекинга производятся с использованием золевой или гелевой технологии. Гелевая технология включает в себя следующие этапы:

- **подготовка геля.** Смесь кремнезема и алюминия растворяется в щелочной среде, чтобы получить гель;
- **формование.** Гель формуется в шарики или гранулы с помощью экструзии или грануляции;
- **сушка.** Шарики или гранулы сушатся при температуре 100 ÷ 200 градусов Цельсия, чтобы удалить избыточную воду;

- **кальцинирование.** Сухие шарики или гранулы кальцинируются при температуре $500 \div 600$ градусов Цельсия, чтобы удалить остатки щелочи и превратить гель в цеолиты;
- **обработка поверхности.** Цеолиты обрабатываются поверхностно-активными веществами, чтобы улучшить их каталитические свойства.

На Омском НПЗ внедрена гелевая технология [7]: для производства микросферических цеолитсодержащих катализаторов проводят ионно-обменные реакции на цеолите NaY с катионами редкоземельных элементов и аммония. Далее, цеолит подвергают ультрастабилизации в две стадии в среде водяного пара, смешиванию с компонентами матрицы для получения композиции, которую подвергают распылительной сушке и прокалке. Первая стадия ультрастабилизации проводится при температуре $550 \div 650$ °С и парциальном давлении паров воды от 0,1 до 1,0 атм. Вторая стадия ультрастабилизации проводится после распылительной сушки при температуре $650 \div 750$ °С и парциальном давлении паров воды от 0,05 до 0,3 атм. Этот способ позволяет получить цеолит с высоким решеточным модулем и высокой кристалличностью, что обеспечивает высокую каталитическую активность катализатора.

Для производства микросферических катализаторов, содержащих цеолит, компании Grace Davison и Albemarle Corporation используют зольную технологию. Сначала готовятся отдельные коллоидные растворы для матрицы и цеолита, затем они смешиваются и подвергаются распылительной сушке. После этого происходит ионный обмен микросферы и окончательная сушка.

В исследовательской работе [11], при изучении свойств отечественных катализаторов были приведены сравнительные характеристики образцов катализаторов данных компаний (Таблица 1.5). На данный момент, в технологии катализаторов, существуют несколько актуальных задач, таких как повышение селективности, сохранение активности в течение длительного периода эксплуатации и снижение содержания серы в продуктах переработки нефтяного сырья. Для решения этих задач можно использовать несколько подходов, включая создание

новых катализаторов или модификацию уже существующих путем добавления различных компонентов.

Таблица 1.5 – Сравнительные характеристики катализаторов крекинга российского и зарубежного производства

Показатель	Brilliant (Grace Davison)	(Engelhard, BASF)	(Газпром- нефть)	Cobra (Albermarle)
Выход бензина, % мас.	52-53	52-53	52-52,5	52-53
Октановое число бензина:				
Исследовательский метод	90,5	92,0	92,0	91,5
Моторный метод	79,5	81,0	80,5	80,5
Выход кокса, % мас.	4,6 – 4,8			
Расход катализатора кг/т сырья	0,35	0,25-0,4	0,4	0,4
Химический состав, % мас.:				
оксид натрия	0,2-0,25	0,2-0,25	0,35-0,45	0,3-0,35
оксид алюминия	48	46	32	45
оксиды PЗЭ	2,2	1,8	2,5	1,8
Содержание цеолита, % мас.	22	22	17	22
Насыпная плотность, кг/м ³	780	920	720	760
Средний размер частиц, мкм	71	72	72	72

В исследованиях [12], при изучении КК н–гексана и н–гептана на цеолитах ZSM–5, при соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ и 300, результаты показали, что конверсия н–гексана на цеолите ZSM5 была выше, чем конверсия н–гептана, а максимальная степень превращения была достигнута на катализаторе ZSM5(50) при 600 °С. Селективность по алканам на катализаторе ZSM5 (50) была выше, чем селективность по олефинам. Найдено, что катализатор ZSM5 (300) имеет преимущества как с точки зрения селективности по легким олефинам, так и с точки зрения соотношения пропилен/этилен.

В исследованиях [13], приведен результат, что повышение содержания PЗЭО в катализаторе до 2 % мас. увеличивает кислотность образцов (Таблица 1.6). Дальнейшее увеличение PЗЭО кислотность катализатора резко снижается от 311,8 до 214,8 мкмоль/г, что связано с образованием связей PЗЭ–O–PЗЭ, обладающих слабыми кислотными свойствами. При этом изменялась активность катализаторов.

Таблица 1.6 – Характеристика катализаторов [13]

№ образца	Содержание в катализаторе, % мас.		S _{уд} , м ² /г	V _{адс} , см ³ /г	Количество десорбируемого аммиака, ммоль/г	Количество десорбируемого аммиака, ммоль/м ²
	Na ₂ O	PЗЭО				
1	0,139	0,118	173	0,368	237,4	1,37
2	0,148	0,434	205	0,387	242,7	1,41
3	0,147	0,934	185	0,382	2561	1,39
4	0,145	1,282	190	0,331	253,6	1,34
5	0,145	1,465	180	0,369	275,5	1,53
6	0,140	1,918	178	0,357	311,8	1,75
7	0,145	2,541	170	0,323	2673	1,48
8	0,140	2,837	165	0,311	214,8	1,30

Результаты исследования [14] показывают, что регулировать каталитические свойства катализатора и синтезировать катализатор с высокой активностью, по выходу бензиновой фракции, помогает метод взаимного или последовательного раздельного введения цеолита PЗЭУ и α -Al₂O₃ в алюмосиликатный гидрогель или гидрозоль. Было установлено, что катализатор, содержащий 17,5 % мас. цеолита PЗЭУ, обладает наилучшими каталитическими свойствами.

В исследовании [15], было изучено влияние количества PЗЭ и решеточного модуля на характеристики цеолита Y, такие как текстурные параметры и кислотность, а также на каталитическую активность катализаторов крекинга нефтехимического назначения, приготовленных на основе этих цеолитов. Была проведена независимая оценка количества оксидов PЗЭ и решеточного модуля цеолитов. Увеличение содержания оксидов PЗЭ приводит к снижению кислотности цеолита, а повышение решеточного модуля при постоянном содержании оксидов PЗЭ приводит к снижению концентрации кислотных центров. При крекинге гидроочищенного вакуумного газойля, увеличение доли PЗЭ₂O₃ в составе катализатора приводит к снижению выхода олефинов. Кроме того, каталитические испытания показали, что при росте решеточного модуля выход C₂–C₄–олефинов увеличивается благодаря уменьшению вклада реакций переноса водорода.

Для оптимизации процесса производства легких олефинов, авторы работы [16] предложили использовать чистый ферриерит (H-FER) или смесь H-FER/H-

ZSM-5 в КК для улучшения производства легких олефинов. Сравнивали КК н-гексана при 500 °С и высокоолефиновый КК (НОСС) бразильского газойля при 600 °С. Для крекинга н-гексана использовались только чистые цеолиты. Для испытания НОСС использовались как чистые цеолиты, так и смеси Н-FER/Н-ZSM-5, они смешивались с эталонным равновесным катализатором КК для получения общего содержания цеолитов от 0,5 до 8 мас. %. В обоих каталитических испытаниях использование ферриерита привело к увеличению выхода олефинов. Цеолит Н-FER показал более высокую селективность по пропилену и бутену, чем Н-ZSM-5. И наоборот, Н-ZSM-5 показал более высокую селективность по этилену. В испытаниях НОСС чистый Н-ZSM5 показал более высокие выходы этилена и пропилена, чем Н-FER. Однако, использование смеси Н-ZSM-5/Н-FER привело к более высоким выходам общего количества легких олефинов (этилена, пропилена и C₄-олефинов), чем при использовании только чистого цеолита Н-ZSM-5. Этот синергетический эффект комбинации Н-FER и цеолитов Н-ZSM-5 сообщается впервые в литературе и может быть объяснен, если принять во внимание тот факт, что цеолит Н-FER имеет более низкую способность переноса водорода.

Хотя Н-FER имеет более низкие молярные соотношения Si/Al каркаса (измеренные ²⁹Si MAS/NMR) и, следовательно, более высокое количество каркасного алюминия, которое в первую очередь связано с протоновой кислотностью цеолитов, скорость каталитического крекинга н-гексана на этом цеолите (7,5 ммоль н-гексана/(г·с)) была почти в два раза ниже, чем на Н-ZSM-5 (16 ммоль н-гексана/(г·с)), наблюдаемой для Н-ZSM-5 (16 ммоль н-гексана/(г·с)). В таблице 1.7 приведены выходы продуктов, в зависимости от используемых цеолитов. Таким образом, более высокая скорость каталитического крекинга н-гексана для цеолита Н-ZSM-5 может быть связана с его более крупной поровой структурой. можно соотнести с его более крупной структурой пор. На самом деле, хорошо известно, что на каталитическую активность цеолитов сильно влияют не только кислотные свойства, но и пористая структура.

Таблица 1.7 – Выход в зависимости от содержания цеолита в смеси в процессе НОСС (600 °С, газойль) [16]

Катализатор	Равновесный	2 % H-FER	4 % H-FER	1 % H-ZSM-5	2 % H-ZSM-5	4 % H-ZSM-5	1 % H-ZSM-5 + 1 % H-FER	1 % H-ZSM-5 + 2 % H-FER	2 % H-ZSM-5 + 2 % H-FER
Конверсия сырья, % мас,	87,4 (±1,2)	86,8	86,9	86,9	89,5	88,9	88,7	88,2	89,2
Продукты, % мас,									
Водород	0,5 (±0,1)	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5
Метан	3,4	3,2	3,3	2,8	3,7	3,8	3,7	3,3	3,1
Этан	1,9	2,1	2,3	2,2	3,4	3,7	3,0	2,7	2,5
Этилен	2,7	3,9	5,2	7,0	8,4	9,3	9,1	8,2	8,1
Пропан	3,9	4,2	4,3	6,4	10,2	11,4	8,0	7,3	7,3
Пропилен	8,8	10,2	12,3	13,2	11,1	10,8	13,1	13,3	13,5
Этилен + пропилен	11,5	14,1	17,5	20,3	19,5	20,1	22,2	21,4	21,6
Бутены	5,8	5,7	6,1	5,9	4,8	4,2	5,5	5,9	6,0
Сухой газ	8,5	9,7	11,3	12,5	16,0	17,3	16,3	14,6	14,1
СУГ	28,7	29,6	32,3	36,4	37,5	36,0	38,0	37,2	37,8
Нафта	44,8	41,3	38,9	32,4	28,8	29,6	28,8	30,1	31,2
ЛРГ	10,3	10,6	10,2	9,9	8,7	8,7	8,8	9,1	8,5

Катализатор в процессе каталитического крекинга может обратимо и необратимо дезактивироваться под действием различных факторов.

1.3 Дезактивация и восстановление активности катализаторов крекинга вследствие коксообразования на поверхности катализатора

Одним из наиболее распространенных механизмов дезактивации катализатора является образование кокса на его поверхности. Кокс – полиароматическое соединение, которое образуется на поверхности катализатора вследствие протекания термохимических реакций между катализатором и органическими молекулами.

Закономерности образования кокса на поверхности катализатора зависят от многих факторов, таких как температура, давление, состав сырья, скорость потока и т.д. Однако, в целом, коксообразование происходит в несколько этапов:

1. Адсорбция органических молекул на поверхности катализатора;

2. Разложение органических молекул на более легкие фракции и ароматические предшественники кокса;
3. Образование кокса на поверхности катализатора.
4. Накопление кокса на поверхности катализатора, что приводит к уменьшению активности катализатора и его дезактивации.

Для предотвращения образования кокса на поверхности катализатора используются различные методы, такие как регенерация катализатора, оптимизация условий процесса и т.д.

Образование кокса и его отложение на катализаторе является нежелательной реакцией при крекинге углеводородного сырья, способствующей обратимой дезактивации катализатора. В то же время тепло, выделяющееся в регенераторе при окислении кокса с целью восстановления активности катализатора, необходимо для обеспечения теплового баланса в системе. Кроме того, образующийся кокс в некоторой степени участвует в реакциях перераспределения водорода, важных для получения бензина высокого качества [17]. Развитие технологии КК характеризуется непрерывным уменьшением выхода кокса с целью достижения уровня, требуемого только для поддержания теплового баланса при полном окислении в CO_2 . Важное значение для снижения выхода кокса имеет технология регенерации. Практически регенерация в значительной мере определяет равновесную активность катализатора, выбранную схему, аппаратное оформление и технико-экономические показатели процесса в целом.

Коксогенная структура, образовавшаяся на поверхности катализатора, представляет собой агломераты с псевдографитовой и многоядерные ароматические углеводороды. Реакции циклизации, дегидрогенизации и конденсации приводят к образованию кокса. Олефиновые углеводороды играют ключевую роль в образовании кокса на катализаторе. При увеличении массовой скорости подачи сырья, образуется больше кокса в слоях катализатора. Однако, использование установок с ультракоротким временем контакта помогает минимизировать закоксовывание катализатора. По коксообразующей способности углеводороды

можно расположить в такой последовательности: парафиновые < нафтеновые < ароматические.

Наибольшее количество кокса образуется при превращении полициклических ароматических углеводородов [17]. При этом кокс образуется быстрее при увеличении числа колец в ряду конденсированных ароматических соединений: бензол > нафталин > антрацен, чем в ряду бензол > дифенил > терфенил. Выход кокса при крекинге азотистых оснований и углеводородов с аналогичным строением сходен. Для приведенных в таблице 1.8 веществ выход кокса на превращенный продукт составляет не менее 75 % мас.

Таблица 1.8 – Коксообразование при крекинге полициклических органических соединений [17]

Сырье	Скорость подачи сырья, моль/ч	Конверсия, % мас.	Выход кокса, % мас.			Содержание водорода в коксе, % мас.
			На сырье	На превращенный продукт	На катализатор	
Бензол	3,2	0,58	0,58	100,0	0,06	6,7
Нафталин	5,4	6,3	4,7	75,8	1,9	5,1
Антрацен	12,4	28,4	24,6	86,6	23,0	2,9
Фенантрен	10,2	16,0	14,8	92,5	6,8	3,1
9,10-дигидроантрацен	16,7	20,3	16,0	78,8	13,2	4,0
Хризен	9,7	17,7	15,3	86,7	12,5	4,8
Пирен	12,4	15,8	13,8	87,3	14,2	4,4
Хинолин	11,0	6,5	4,9	75,4	2,9	5,2
Карбазол	5,0	21,4	17,0	79,4	5,5	–
Акридин	11,6	28,4	25,6	90,2	21,3	–

Количество образующегося на катализаторе кокса имеет некоторый предел, зависящий от свойств катализатора, сырья и температуры крекинга. Так, например, предельный выход кокса на цеолитах меньше, наряду с аморфными. Вместе с тем пористая структура цеолитов способствует отложению кокса, выход которого возрастает по мере увеличения кинетического размера входных окон в полость.

Образование углеродистых соединений – это прежде всего химический процесс: кокс должен быть стабильным продуктом реакции в рабочих условиях. Как правило, этот процесс очень сложен и включает в себя различные

последовательные стадии (Рисунок 1.3). Среди этих стадий ключевую роль играют реакции внутримолекулярной и межмолекулярной конденсации.

Эти реакции, которые являются экзотермическими, часто обратимы в рабочих условиях; следовательно, концентрация продуктов конденсации ограничена термодинамическим равновесием. Более того, в отсутствие реакционной смеси (например, в секции отпарки процесса КК) они могут быть вновь превращены в соединения, из которых они были образованы ("обратимый кокс") [18]. Однако эти продукты конденсации обычно подвергаются практически необратимым вторичным реакциям.



Рисунок 1.3 – Основные условия образования кокса [18]

Так, молекулы кокса, образующиеся при каталитическом превращении углеводородов, часто представляют собой очень стабильные полиароматические соединения, которые, помимо реакций конденсации, требуют для своего образования реакций стабилизации: реакции дегидрирования или переноса водорода и т.д. Механизмы образования кокса, хотя и очень сложны, имеют характерный черты каталитических процессов [18]:

- скорость коксообразования, как и скорость образования желаемых продуктов, очень сильно зависит от характеристик кислотных участков и молекул реагирующих веществ;
- образование молекул кокса может происходить в различных кинетических режимах: непосредственно из молекул–реактантов, параллельно с образованием желаемых продуктов (конкурентный режим); в результате вторичного превращения желаемых продуктов (последовательный режим); из обоих режимов;

Механизмы образования кокса различны. В работе [18] сделан вывод, что на цеолитах коксование происходит по схеме (Рисунок 1.4), включающим пять типов реакций:

1. Олигомеризация и соолигомеризация;
2. Крекинг;
3. Перегруппировка;
4. Перенос водорода;
5. Циклизация.

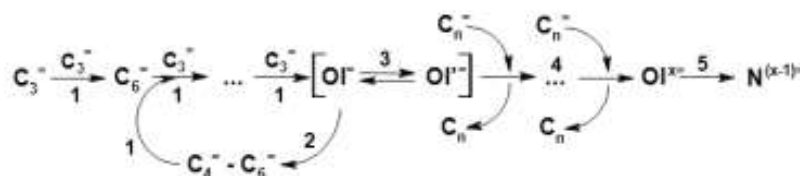


Рисунок 1.4 – Схема образования молекул кокса в процессе превращения пропена при 293 К на цеолитах HFAU и HMF1.

При использовании HMF1 компонентами "кокса" являются метил–дифенил– и трифенилметан, образующиеся в результате нуклеофильной атаки бензильного карбокатиона (образующегося при гидридном переносе [HT] из толуола на предварительно существующий карбокатион или на протонный участок молекулой толуола (Т) или метил–дифенилметана (Рисунок 1.5).

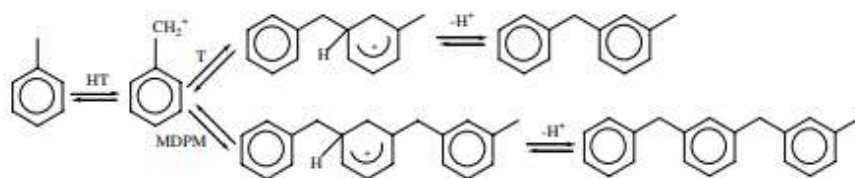


Рисунок 1.5 – Механизм образования кокса в результате гидридного переноса из толуола

В работе [19] рассматривают схемы образования низкотемпературного и высокотемпературного кокса. При низких температурах реакции (менее 200 °С) в основном происходят реакции конденсации и перегруппировки с олигомеризацией предшественников кокса. Образующийся кокс представляет собой в основном соолигомеры и полимеры с высоким соотношением Н/С. Такое образование "легкого" кокса часто обратимо при определенных условиях эксплуатации, поэтому концентрация продуктов конденсации ограничивается термодинамическим равновесием. Поэтому в отсутствие смеси реактивов молекулы легкого кокса вновь превращаются в свои исходные соединения, называемые "обратимым коксом". При высоких температурах (более 350 °С) молекулы подвергаются дополнительным реакциям, таким как перенос водорода и дегидрирование, что приводит к образованию полиароматических компонентов. Этот "тяжелый" кокс гораздо труднее удалить из-за его высокой стабильности и внушительных размеров, вызывающих стерическую блокировку. При промежуточных температурах наблюдается сочетание этих различных механизмов, как показано на рисунке 1.6. Действительно, по мере коксования образующийся в первую очередь легкий кокс может подвергаться внутримолекулярным реакциям конденсации. Карбокатионные промежуточные продукты, которые могут образовываться на кислотных центрах катализатора, могут образовывать ароматические вещества в результате реакций дегидрирования и циклизации. Эти ароматические вещества могут далее реагировать с полиядерными ароматическими веществами, которые в конечном итоге конденсируются в виде молекул кокса. Образование полиядерных карбокатионов не только приводит к образованию молекул кокса, но и является относительно стабильным, что означает, что они могут поддерживать рост

молекул в течение довольно длительных периодов времени, пока не произойдет реакция прекращения. На дальнейших стадиях коксования наблюдаются тяжелые полиароматические структуры, которые могут приводить как к инкапсуляции, так и к нитевидным механизмам коксообразования.

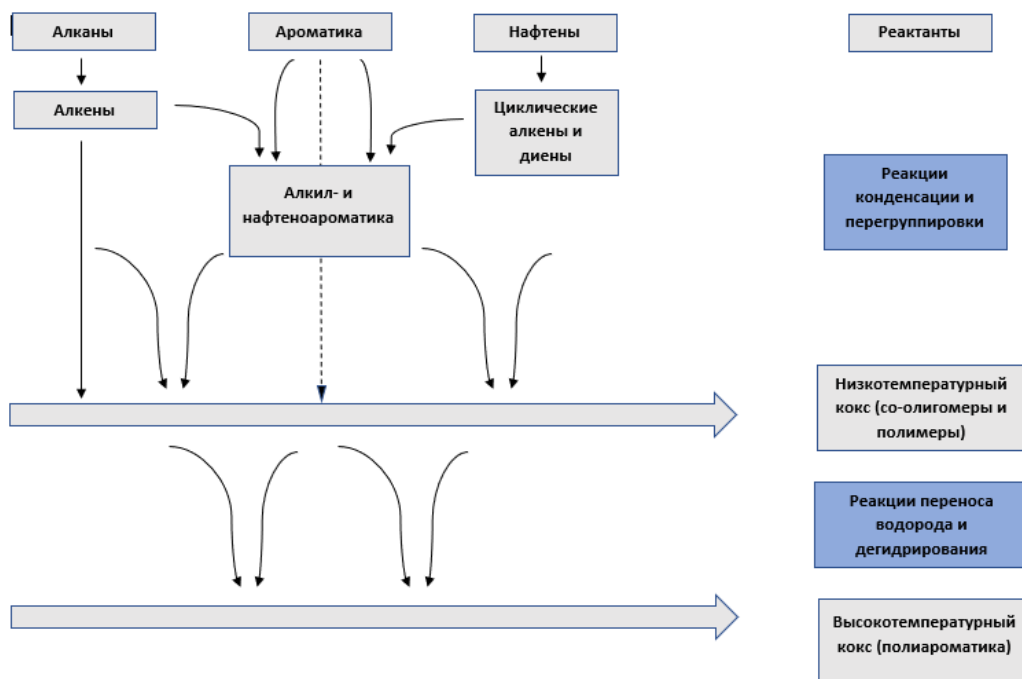


Рисунок 1.6 – Упрощенная схема образования кокса из углеводородов [19]

В исследовательской работе [20], авторы изучили ИК–спектры полученного кокса. Спектры показали следующие функциональные группы и соединения, входящие в состав исследуемого кокса: алифатические эфиры или карбоновые кислоты; конденсированная ароматика; диены и сопряженные двойные связи в коксе; линейные $-CH_2-$ и разветвленные $-CH-$ группы. Таким образом, с пики ИК–спектра говорят о гидрогенизированном коксе с относительно высоким отношением Н/С, или с низкоразвитым коксом, расположенным во внешней части микропористых кристаллов катализатора. С другой стороны имеется пик горения при $500\text{ }^\circ\text{C}$, связанный с горением высокоразвитого кокса, состоящего как из конденсированных ароматических, так и диеновых соединений, возникших в микропорах катализатора, но развившихся снаружи (предположительно из-за их высокой степени конденсации) с протеканием реакций как циклизации,

ароматизации и конденсации, которые катализируются внутренней или внешней кислотностью катализатора.

В процессе КК важно чередование цикла «эксплуатация–регенерация», с целью восстановления активности катализатора. В аппарате, называемый «регенератор» осуществляется окислительная реакция на поверхности катализатора, позволяющая выжечь коксообразующие структуры. Кокс окисляется кислородом воздуха при температуре $560 \div 700$ °С.

Поступающий на регенерацию катализатор, как правило, содержит от 0,5 до 1,5 % кокса от массы катализатора. После регенератора массовое содержание кокса составляет менее 0,05 %.

Регенератор выполняет следующие функции:

- восстановление активности катализатора;
- обеспечение теплом реакций, протекающих в реакторе КК;
- распределение псевдоожиженного катализатора к питающим форсункам.

Необходимо четко регулировать технологический режим регенерации катализатора, так как повышение температуры, с целью наиболее полной регенерации, может повлечь за собой полную дезактивацию катализатора (спекание).

Принято считать, что регенерация имеет два режима – полное и неполное сгорание [21]. Уменьшение содержания кокса, а также выход большего количества тепла характерно для режима полного сгорания. Для неполного сгорания характерны противоположные параметры. Так как на скорость выжигания кокса влияет количество кислорода, то при избытке кислорода, наблюдаемого в режиме полного сгорания, то и выжиг происходит интенсивнее. В неполном сгорании углерод в избытке, а значит, что дожиг СО не происходит, и имеется большее количество остаточного кокса.

Регенерацию катализатора ККФ можно также разделить на низкотемпературную, промежуточно–температурную и высокотемпературную. При низкотемпературной регенерации, проводимой при 640 °С, полное сгорание невозможно. Одной из характерных особенностей низкотемпературной регенерации является

тот факт, что при 640 °С все три компонента (O, CO и CO₂,) в значительном количестве присутствуют в дымовом газе. Низкотемпературная регенерация широко использовалась на ранних этапах развития технологий КК.

При высокотемпературной регенерации температура повышается до тех пор, пока не выгорит весь кислород. Главный результат такой регенерации – низкие значения массовой доли кокса на катализаторе. При регенерации такого типа требуется поддерживать в дымовом газе либо малое количество избыточного кислорода при полном отсутствии CO, либо варьируемые количества CO при полном отсутствии избыточного кислорода. При наличии избыточного кислорода происходит полное сгорание; при наличии избыточного CO – неполное сгорание.

При правильном проектировании системы распределения воздуха/отработанного катализатора и возможном использовании активатора горения CO можно снижать температуру регенерации, сохраняя при этом режим полного сгорания при регенерации катализатора.

В таблице 1.9 сведены различные характеристики регенерации катализатора. Регенерация может быть неполной или полной, при низких, промежуточных и высоких температурах. При низких температурах регенерация всегда будет неполной, для нее характерно высокое содержание углерода на регенерированном катализаторе, а увеличение воздуха горения приведет к дожигу. При промежуточных значениях температуры уменьшается содержание углерода на регенерированном катализаторе.

Таблица 1.9 – Характеристики регенерации катализатора [21]

Рабочий диапазон сгорания	Неполное сгорание	Полное сгорание
Низкая температура (номинально 640 °С)	Устойчивый режим (малый дожиг); O ₂ , CO, CO ₂ в дымовых газах	Невозможно
Промежуточная температура (690 °С)	Устойчивый режим (с активатором горения), характерно высокое содержание углерода на регенерированном катализаторе	Устойчивый режим с активатором горения
Высокая температура (730 °С)	Устойчивый режим	Устойчивый режим

Режимы полного и неполного сгорания имеют как преимущества, так и недостатки.

Преимущества полного сгорания:

- энергосберегающий процесс;
- тепловые балансы при низком выходе кокса;
- минимальное количество оборудования (отсутствие котла горючего газа CO);
- лучшая работа очищенного катализатора;
- меньшее загрязнение окружающей среды.

Недостатки полного сгорания:

- узкий диапазон выхода кокса, если не включена система отвода тепла;
- большой дожиг, особенно при неравномерном распределении воздуха или отработанного катализатора;
- низкое отношение количества катализатора к количеству сырья.

Выбор между полным и неполным сгоранием определяется качеством сырья КК [21]. При высоком качестве сырья целесообразно выбрать режим полного сгорания, при низком качестве или остатков – неполное сгорание с возможностью отвода тепла.

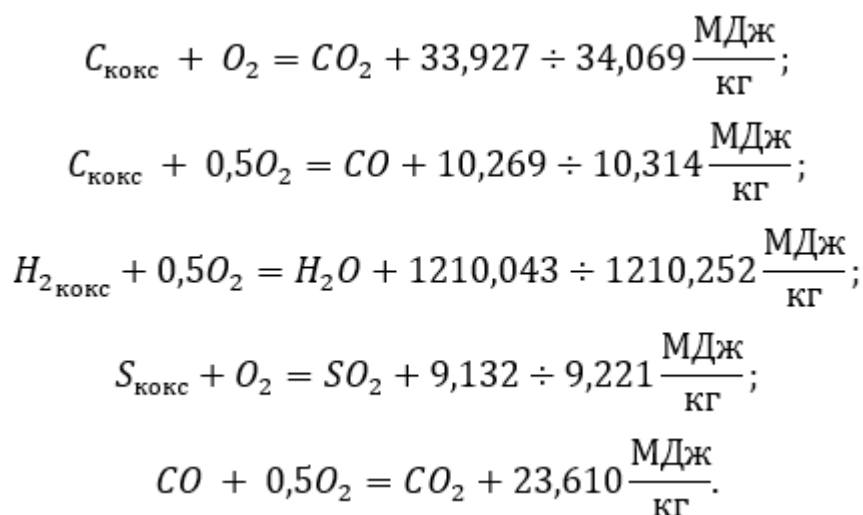
1.4 Физико–химические основы процесса окислительной регенерации отработанных катализаторов крекинга

Процесс регенерации катализатора крекинга заключается в окислении кокса, образовавшегося на поверхности катализатора в результате реакции в лифт–реакторе КК. Важным требованием к проведению процесса является подбор оптимальных параметров, с целью сохранения структурной целостности катализатора, а также сохранения каталитических свойств его поверхности.

Процесс регенерации представляет собой гетерогенную реакцию между газообразным кислородом воздуха и твердым коксом, представляющий собой

полиароматическую структуру углеводородного состава (C_xH_y). При изучении химической кинетики горения кокса, было сделано множество выводов о механизме горения кокса. Например, можно рассмотреть горение кокса как реакцию с вырожденным разветвлением цепей [22]. Цепные реакции с вырожденным разветвлением характеризуются образованием свободных радикалов в присутствии относительно стабильных продуктов. Этот процесс используется для окисления ряда углеводородов и их производных кислородом.

При окислении кокса происходит химическое взаимодействие между углеродом, водородом, серой кокса, продуктами которого являются оксиды данных элементов [23]:



Дальнейшими реакциями, которые могут протекать в диапазоне температур свыше 700 °С принято пренебрегать, а учитывать только дальнейшее окисление угарного газа в углекислый.

Скорость реакции окисления кокса зависит от многих условий. Общие закономерности следующие [24]:

- температура: при повышении температуры скорость окисления кокса увеличивается;
- концентрация кислорода: чем выше концентрация кислорода, тем быстрее происходит окисление кокса;
- состав катализатора: некоторые катализаторы могут обладать более высокой активностью в окислении кокса;

- скорость потока: при более высокой скорости потока газов скорость окисления кокса может увеличиваться;
- содержание примесей: наличие примесей в сырье может замедлять скорость окисления кокса;
- время контакта: чем дольше контакт кокса с катализатором, тем больше времени на окисление кокса и тем выше скорость окисления.

На реакционную способность кокса влияет его характеристика. Кокс, образующийся на катализаторах не однороден по своему составу. Наряду с углеродом в нем содержится водород, а в некоторых случаях присутствуют и сера, и кислород. Скорость окисления кокса на катализаторе каталитического крекинга зависит от нескольких факторов, включая неоднородность состава и структуры кокса, которые определяют его реакционную способность к окислению. При проведении термического анализа образца алюмохромового катализатора, закоксованного при обработке парами *n*-пропилового спирта, были обнаружены два максимума на кривой изменения температуры. Первый максимум был отмечен при 285°C, а второй, который, по мнению автора, отвечает за вторую составляющую кокса, приходится на 370 ÷ 380°C [25]. Далее были обнаружены две явно различные зоны окисления кокса на других закоксованных катализаторах. Появление двух зон может быть вызвано несколькими факторами, одним из которых является разнообразие химического состава кокса. Наблюдалась связь между скоростью окисления кокса и его составом. Исследования проводились в диапазоне температур от 500 до 610 °С. При проведении экспериментов было отмечено, что водородсодержащие компоненты окислялись в начальные моменты времени (Рисунок 1.7). В таблице 1.10 приведены данные по изменению отношения Н/С в коксе по мере его выжига с катализатора [25]:

Таблица 1.10 – Изменение соотношения Н/С в коксе по мере его выжига с катализатора

Содержание кокса, % мас.	3,60	2,93	2,37	1,41	0,45	0,20
Соотношение Н/С	0,70	0,62	0,56	0,46	0,20	Н ₂ отсутствует

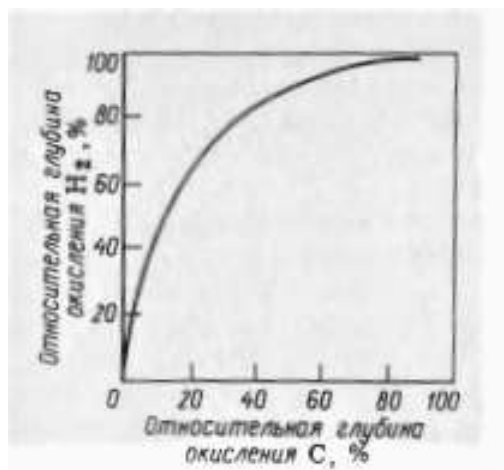


Рисунок 1.7 – Относительная глубина изменения углерода и водорода при регенерации закоксованного катализатора

Из приведенных данных можно сделать вывод, что в начальный момент времени происходит окислительное дегидрирование.

Также, рисунок 1.8 позволяет количественно оценить скорость образования продуктов регенерации в зависимости от содержания кокса.

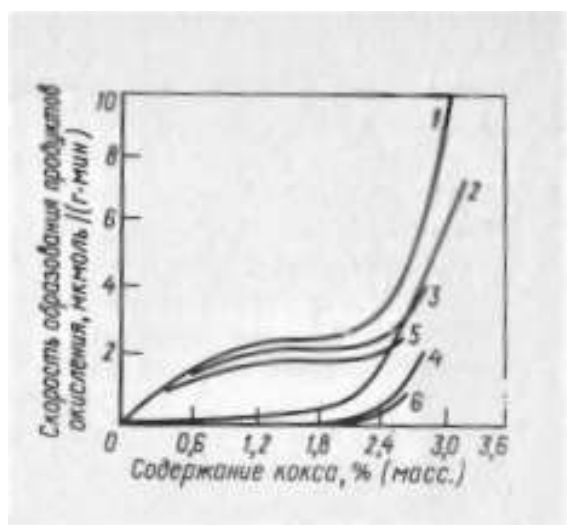


Рисунок 1.8 – Изменение скоростей образования продуктов окисления по мере выжига кокса воздухом при 460 °С образцов закоксованного катализатора Цеокар–2, обработанных гелием при различных температурах [25]: 1, 3, 5 – суммарная скорость выделения углерода; 2, 4, 6 – скорости выделения паров воды; температура продувки 460 °С (1, 2), 500 °С (3, 4) и 650 °С (5,6)

После регенерации в коксе остается только, так называемая, трудногорючая часть, и соотношение водорода к углероду в коксе сильно меняется с 0,70 до 0,20.

Из-за более строгих условий эксплуатации катализаторов крекинга, содержание кокса, который содержит легкогорючие компоненты, снижается. Поэтому, при регенерации, процесс окисления кокса происходит в основном за счет горения трудногорючих компонентов.

1.5 Методы моделирования процесса регенерации катализатора в технологии каталитического крекинга

Важнейшей задачей математического моделирования регенерации катализатора КК является определение оптимальных условий для проведения данного процесса. Для определения математических выражений, описывающих данный процесс, необходимо исследовать и анализировать закономерности протекания окислительной регенерации катализатора, включающая в себе определение кинетических моделей реакции, определение типа модели реактора (регенератора), учет диффузии и массопереноса.

В первую очередь, необходимо определить кинетическую модель реакции, так как она является основополагающей в решении различных проблем, при проектировании процесса КК. Многие авторы в своих работах используют кинетические модели, разработанные на основе эмпирического подхода.

Так, например, в работе [26] приняли, что кокс является углеродом и на этом основании составили предполагаемую схему окисления кокса (Рисунок 1.9)

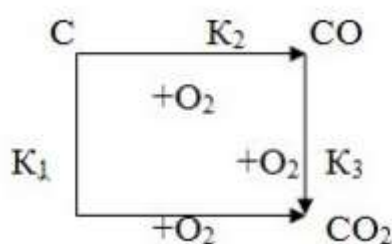


Рисунок 1.9 – Схема окисления кокса [26]

В соответствии с данной схемой, были получены следующие кинетические уравнения:

$$\frac{dc_C}{dt} = -k_1 C_C C_{O_2} - k_2 C_C C_{O_2}^{0,5} \quad (1.1)$$

$$\frac{dc_{O_2}}{dt} = -k_1 C_C C_{O_2} - k_2 C_C C_{O_2}^{0,5} - k_3 C_{CO} C_{O_2}^{0,5} \quad (1.2)$$

$$\frac{dc_{CO}}{dt} = k_2 C_C C_{O_2}^{0,5} - k_3 C_{CO} C_{O_2}^{0,5} \quad (1.3)$$

$$\frac{dc_{CO_2}}{dt} = k_1 C_C C_{O_2} + k_3 C_{CO} C_{O_2}^{0,5} \quad (1.4)$$

Порядок реакций найден, основываясь на стехиометрическом соотношении веществ в уравнении химической реакции.

Часто, регенерация рассматривается как реакция в аппарате с неподвижным слоем катализатора. Для практических целей наиболее распространено использование данного выражения для определения скорости реакции окисления кокса [27]:

$$\omega(T, c, q_c) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{15000 - 22000}{T}\right) \cdot c \cdot q_c^n, \quad (1.5)$$

где T – температура, К;

c и q_c – концентрация кислорода и кокса соответственно;

k_0 – предэкспоненциальный множитель, размерность которого зависит от размерности c и q_c ;

n – порядок реакции по коксу (углероду).

В работе [28], авторы предложили усредненную кинетическую модель (усредненная формула кокса CH_n), и разработали следующие кинетические уравнения стадий процесса, которые наиболее полно описывают механизм регенерации:

$$\begin{aligned} 2\theta_C + O_2 &= 2\theta_{CO}, & \omega_1 &= k_1(T) \cdot \theta_3^2 \cdot x_1; \\ \theta_{CO} + O_2 &= \theta_{CO} + CO_2, & \omega_2 &= k_2(T) \cdot \theta_2 \cdot x_1; \\ \theta_{CO} &= \theta_C + CO, & \omega_3 &= k_3(T) \cdot \theta_2; \\ \theta_{CH_2} + O_2 &= \theta_{CO} + H_2O, & \omega_4 &= k_4(T) \cdot \theta_1 \cdot x_1; \\ \theta_{CO} + \theta_{CO} &= 2\theta_C + CO_2, & \omega_5 &= k_5(T) \cdot \theta_2^2; \\ \theta_{CH_2} &= \theta_C + z_{H_2}, & \omega_6 &= k_6(T) \cdot \rho_c \cdot (\theta_1^* - z_1)/R_C; \\ \theta_{CO} &= \theta_C + z_O, & \omega_7 &= k_7(T) \cdot \rho_c \cdot (\theta_2^* - z_2)/R_C; \end{aligned} \quad (1.6)$$

где ω_i – скорости отдельных стадий [моль/(м²·с) для $\omega_1 - \omega_5$ и г/(м²·с) для $\omega_6 - \omega_7$];

$k_i(T)$ – константы скоростей по уравнению Аррениуса [моль/(м²·с) для $k_1 - k_5$, м²/с для $k_6 - k_7$];

x_1 – концентрация кислорода в газовой фазе, мольные доли;

z_j – концентрация водорода ($z_1 = z_{H_2}$) и кислорода ($z_2 = z_O$) в объеме кокса, г/г;

θ_k – степень покрытия поверхности кокса различными углеводородными комплексами ($\theta_1 = \theta_{CH_2}$ – водород–углеродный комплекс, $\theta_2 = \theta_{CO}$ – кислород–углеродный комплекс, $\theta_3 = \theta_c$ – свободная поверхность);

θ_i^* – количества адсорбированных коксом водорода (θ_1^*) и кислорода (θ_2^*), равновесных относительно текущего состояния поверхности коксовых отложений, г/г;

ρ_c – плотность кокса, г/м³;

R_c – средний радиус коксовых гранул, м.

Данная модель позволила решить прямую кинетическую задачу. Для сравнения результатов, использовали две различные начальные концентрации кислорода: $x_1^0 = 0,089$ м³/ч $x_1^0 = 0,1$ м³/ч. Было выяснено, что увеличение концентрации кислорода замедляет процесс горения кокса. Следовательно, наилучшим выбором будет использование кислорода с начальной концентрацией $x_1^0 = 0,089$ м³/ч для достижения оптимальных результатов (Рисунки 1.10 и 1.11).

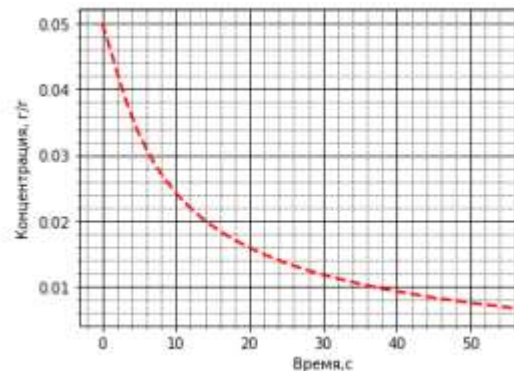
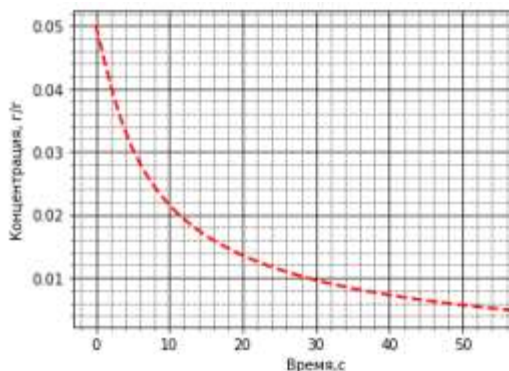


Рисунок 1.10 – Изменение концентрации кокса при концентрации кислорода $x_1^0 = 0,089 \text{ м}^3/\text{ч}$

Рисунок 1.11 – Изменение концентрации кокса при концентрации кислорода $x_1^0 = 0,1 \text{ м}^3/\text{ч}$

В литературе имеется множество вариантов записи кинетических моделей, основывающиеся на различных подходах и представлениях о данной реакции. Чаще всего горение кокса упрощают и рассматривают как квазигомогенную модель, однако, в реальности она представляет собой гетерогенную реакцию. В связи с этим, стоит подбирать подходы, рассматривающие именно гетерогенную реакцию.

Диффузионные модели в зерне катализатора являются достаточно распространённым методом моделирования. При написании данной модели принимаются следующие допущения [29]:

- зерно катализатора принимается сферическим, в ходе процесса, структура и размер пор не изменяемы;
- теплофизические параметры, коэффициенты тепло- и массопереноса, а также энергия активации остаются неизменными относительно меняющейся температуры;
- в порах массой газа можно пренебречь, относительно массы зерна катализатора.

При моделировании регенерации, учитывая диффузионную модель, используется еще одно допущение – коксообразующие структуры на катализаторе имеют вид гранул, число которых не меняется в ходе процесса.

Уравнения теплового и материального баланса будут иметь следующий вид [29]:

$$\varepsilon_k \frac{\partial y_k}{\partial t} = \frac{D^*}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial y_k}{\partial r} - r^2 \cdot \mu \cdot y_k \right) + \frac{\gamma_k \cdot S_k}{C_0} \sum_{j=1}^J v_{kj} \cdot W_j, \quad (1.7)$$

$$c_k \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda^*}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \gamma_k \cdot S_k \sum_{j=1}^J Q_j \cdot W_j, \quad (1.8)$$

Начальные условия: $t = 0; y_k = 0; T = T_0, k = 1,4;$

Граничные условия: $r = 0; \frac{\partial y_k}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0; \lambda^* \frac{\partial T}{\partial r} = 0; r = R_3;$

$$D^* \frac{\partial y_k}{\partial r} = \beta(x_k - y_k); \lambda^* \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha(T_0 - T);$$

где ε_k – пористость зерна катализатора;

y_k и x_k – мольная доля компонентов в порах зерна и в газовой фазе, окружающей зерно катализатора;

D^* – эффективный коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с};$

μ – стефановский поток, $\text{м}/\text{с};$

T и T_0 – температуры зерна и газа соответственно, $\text{К};$

λ^* – эффективный коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К});$

c_k – объемная теплоемкость катализатора, $\text{Дж}/(\text{м}^3\cdot\text{К});$

β – коэффициент массообмена между зерном и газом, $\text{м}/\text{с};$

α – коэффициент теплообмена между зерном и газом, $\text{Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К});$

Q_j – тепловые эффекты реакций, $\text{Дж}/\text{моль};$

r и R_3 – радиальная координата и радиус зерна, $\text{м};$

ν_{kj} – стехиометрический коэффициент перед реагентом в реакции;

γ_k – насыпная плотность катализатора, $\text{г}/\text{м}^3;$

S_k – текущая удельная поверхность коксовых гранул, $\text{м}^2/\text{г}$

Модель на единичном зерне катализатора позволяют провести оценку возможных местных перегревов, которые могут привести к снижению механической прочности и каталитической активности катализатора.

Существующие, на данный момент, модели процесса регенерации чаще всего описываются как неподвижный слой катализатора [30–32]. Такая модель позволяет одновременно учитывать тепло– и массоперенос в радиальном и продольном направлениях, позволяет фиксировать градиенты температуры и концентрации в порах зерна катализатора. Потоки кислородсодержащего газа принимаются как потоки идеального вытеснения. Для такого реактора можно составить следующие уравнения балансов (предварительно введя отсчет объема снизу реактора) [30]:

$$G_T \frac{d\rho}{dV} = \beta\omega,$$

$$G_T \frac{dC}{dV} = -\omega, \quad (1.9)$$

$$(G_T c_T - G_T c_T) \frac{dT}{dV} = -q\omega,$$

где G_T и c_T – соответственно массовый поток и теплоемкость теплоносителя;

G_T и c_T – то же, для газа;

ρ – насыпная плотность катализатора, г/см³;

C – текущая концентрация кислорода, % мас.;

T – температура, К;

ω – скорость реакции, моль/(л·с);

β – соотношение скоростей реакций по кислороду и коксу;

q – тепловой эффект химической реакции, кДж/моль.

Данные уравнения описывают модель идеального вытеснения. Такая модель грубо описывает процесс регенерации, однако позволяет установить зависимость концентрации кислорода по длине слоя от содержания кокса на катализаторе: концентрация кислорода уменьшается с увеличением содержания кокса.

Регенератор катализатора КК представляет собой реактор с псевдооживленным слоем катализатора. Когда скорость газа находится в интервале между минимальным псевдооживлением и уносом, в аппарате наблюдается явление псевдооживления. Газ, проходя через слой катализатора (плотная фаза), образует так называемые пузыри. Такой подход к рассмотрению процесса в аппарате даёт представление о двухфазной пузырьковой модели, где каждая фаза (плотная и пузырьковая фаза) – однопроточный реактор, а между фазами происходит массоперенос [33].

Такая модель позволяет приводить допущения, позволяя простым способом математически описать процесс с псевдооживленным слоем.

Изложим основные представления о псевдооживленном слое [33]:

- поведение газа вблизи пузырей описывается моделью Дэвидсона, которая учитывает различия между медленно поднимающимися и быстрыми пузырями, окруженными облаком.
- при укрупнении пузырей они проходят три стадии роста, а размеры пузырей зависят от типа распределителя.
- скорость пузырей связана с потоком и относительной скоростью пузыря относительно плотной фазы.
- порозность фазы пузырей принимается равной 1.

Для описания фазы пузырей в псевдооживленном слое достаточно знать единственный параметр – размер пузыря или его скорость [33]:

$$\frac{dC_s}{dt} = D_{sa} \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2}, \quad (1.10)$$

где C_s – концентрация меченых частиц, г/см³;

x – координата.

Однако перемешивание может происходить и за счет подъема пузырей. Хотя доля газа в плотной фазе мала по сравнению с общим расходом газа через слой при образовании пузырей, твердые частицы все же обладают определенной подвижностью, вызванной поднимающимися пузырями. Поэтому вертикальная скорость газа сквозь плотную фазу не равна его скорости относительно частиц. Принимаются следующие допущения:

Допущение 1 заключается в том, что каждый поднимающийся пузырь увлекает за собой шлейф. Размеры шлейфа и пузыря связаны между собой, и это соотношение определяется экспериментально. При этом порозность шлейфа принимается равной порозности плотной фазы.

Допущение 2 утверждает, что твердый материал, находящийся над решеткой, поднимается вверх вместе с поднимающимися пузырями и обменивается частицами с плотной фазой. При достижении верхней границы слоя, частицы из шлейфа возвращаются в плотную фазу и перемещаются вглубь слоя со средней скоростью нисходящего потока твердых частиц. Скорость обмена частицами между плотной фазой и шлейфом будет определена в допущении 5.

В допущении 3 говорится, что разность скоростей между газом, проникающим через плотную фазу (u_e), и твердыми частицами, движущимися вниз (u_s), зависит от времени релаксации частиц (τ_p), их плотности (ρ_p) и плотности газа (ρ_g), а также ускорения свободного падения g . Данное допущение характеризуется условиями начала псевдооживления.

$$u_e = u_f - u_s = \left(\frac{u_{mf}}{\varepsilon_{mf}} \right) - u_s. \quad (1.11)$$

Данное уравнение описывает процесс, когда газ может изменить свое направление, при увеличении скорости частиц.

В допущении 4 принимается, что $u_s/u_f > 5$. Шлейфовый газ считается частью пузырька. Подтверждается применение такого типа модели к псевдооживленным слоям.

Условия допущений 5 и 6 изложены ниже. Материальный баланс для твердых частиц, проходящих через любое горизонтальное сечение, имеет вид:

$$(1 - \delta - \alpha\delta)u_s = \alpha\delta u_b, \quad (1.12)$$

где δ – доля объема слоя, занятая пузырями;

α – соотношение объемов шлейфа и пузыря.

Для движения пузырьковой фазы циркуляцию можно пренебречь при низких скоростях газа, но при высоких скоростях она становится существенной. Однако учет циркуляции не изменит уравнения для пузырьковой фазы, что подтверждает их применимость для описания движения пузырей при любых скоростях газа [33].

Таким образом, наиболее приближенной к реальному аппарату регенератору является двухфазная пузырьковая модель с псевдооживленным слоем катализатора.

2 ОБЪЕКТ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объект и методы исследования

Объектом исследования является комбинированная установка глубокой переработки мазута нефтеперерабатывающего завода (НПЗ), в состав которой входит регенерационный блок, где проводится окислительная регенерация катализатора. Производительность данной установки составляет 6575 т/сутки по сырью. На рисунке 2.1 приведена схема комбинированной установки глубокой переработки мазута (в упрощенном виде).

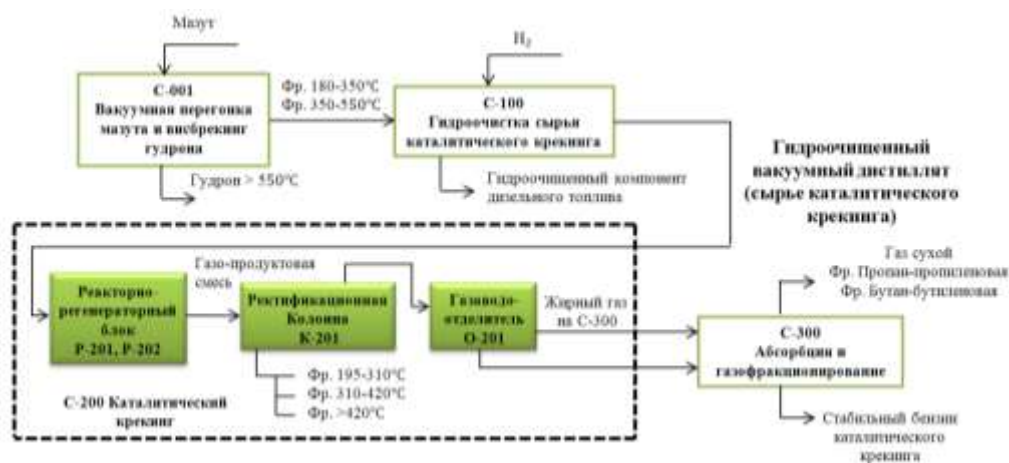


Рисунок 2.1 – Упрощенная схема комбинированной установки глубокой переработки мазута

Сырье – гидроочищенный вакуумный дистиллят (фракции 350 ÷ 520 °С). Сырье установки каталитического крекинга содержит смесь парафинов, нафтенов, алкилароматических и других более сложных молекул. С рециркулятом (вторичным сырьем крекинга) в процесс каталитического крекинга возвращается смесь со значительным содержанием олефинов и ароматических соединений.

Процесс каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного дистиллята является целевым и позволяет получать следующие продукты:

- жирный газ и нестабильный бензин. Используются в качестве сырья на установке газофракционирования и стабилизации бензина с целью получения пропан–пропиленовой, бутан–бутиленовой фракций и компонента автомобильного бензина;

- легкий газойль каталитического крекинга (фракция 195 ÷ 310 °С).
Используется в качестве компонента дизельного топлива;

- тяжелый газойль каталитического крекинга (фракция 310÷420 °С).
Используется в качестве сырья для производства технического углерода (сажи), сырья для производства кокса или в качестве компонента котельного топлива.

- фракция более 420 °С. Используется в качестве компонента котельного топлива; или, в смеси с тяжелым газойлем каталитического крекинга, в качестве сырья для производства кокса.

Одним из лучших критериев определения интенсивности протекания побочных реакций является отношение выходов бензина и кокса. Высокое отношение указывает на преобладание желательных реакций (при условии сохранения высокого октанового числа бензина). Низкое отношение указывает на интенсивное протекание побочных реакций. На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

- тяжелое сырье дает большой выход бензина и меньший выход газа;
- ароматическое сырье дает наибольший выход кокса и наименьший выход бензина;

- нафтенное сырье дает лучший выход бензина и наименьший выход кокса в сравнении с ароматическим и парафиновым сырьем;

- низкокипящее сырье позволяет получать высокооктановый бензин, высококипящее – низкооктановый;

- сырье с высоким содержанием серы дает низкооктановый бензин, отличающийся низкой приемистостью к ТЭС;

- сырье с очень высокой температурой кипения и значительным содержанием кокса по Конрадсону дает высокий выход кокса, ограничивающий мощность установки из-за чрезмерной перегрузки регенератора.

Побочным продуктом реакций, притекающих в процессе КК, является кокс, образующийся на поверхности катализатора, тем самым блокируя активные центры катализатора. С целью восстановления каталитической активности,

предусмотрен процесс регенерации катализатора, осуществляющийся в регенераторе с псевдоожиженным слоем катализатора. На рисунке 2.2 представлена схема аппарата. Процесс проводится следующим образом: используя разность статических напоров между катализатором в реакторе и регенераторе, закоксованный катализатор поступает на регенерацию в регенератор по наклонной транспортной линии. Регенерация происходит путем окисления кокса на наружной поверхности и внутренних порах катализатора воздухом, который поступает в нижнюю зону кипящего слоя регенератора Р-202 через топку–подогреватель и воздухораспределитель.

Дымовые газы регенерации, отделенные от катализаторной пыли в восьми двухступенчатых циклонах регенератора, направляются в аппарат тонкой очистки газов. В этом аппарате газы проходят через 156 мультициклонов и затем поступают в аппарат снижения давления. Пройдя процесс регенерации, восстановленный катализатор из регенератора поступает (самотеком) по транспортной линии в лифт–реактор, для дальнейшего его смешения с сырьем.

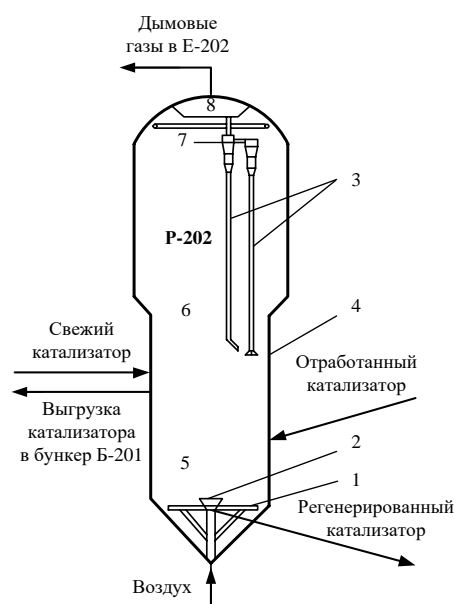


Рисунок 2.2 – Схема регенератора Р-202: 1 – воздухораспределительная решетка; 2 – воронка; 3 – двухступенчатые циклоны; 4 – корпус регенератора; 5 – псевдоожиженный слой катализатора; 6 – зона разреженного кипящего слоя катализатора; 7 – отстойная зона; 8 – сборная камера

Конструкционные характеристики регенератора Р–202:

- высота регенератора составляет 27,6 м;
- внутренние диаметры 9 и 11 м, зоны кипящего и разреженного слоя соответственно;
- высота кипящего слоя 4 м;
- полезный объем кипящего слоя 1800 м³.

Данная конструкция регенератора позволяет эффективно проводить процесс регенерации катализатора и дожигать оксид углерода (II) по большей части в зоне кипящего слоя.

Для прогнозирования выхода дымовых газов и остаточного кокса на катализаторе был использован метод математического моделирования.

4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Проблемы эффективного ресурсопотребления и ресурсосбережения в нефтяных компаниях всегда являются достаточно актуальными. Технологические процессы в отрасли подготовки и переработки нефти, а также нефтехимии сопровождаются потреблением топливно–энергетических ресурсов. Таким образом, формирование и реализация стратегии ресурсосбережения на всех уровнях управления является один из важнейших вопросов стратегического менеджмента, поскольку ресурсоемкость является второстепенными показателями продукции, в то время как ключевым показателем является ее качество.

В настоящее время перспективность научного исследования определяется коммерческой ценностью разработки, что является необходимым условием при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов.

Компьютерное моделирование химико–технологических систем к настоящему времени полностью доказало свою актуальность и перспективность. С его помощью удастся повысить качество управления химико–технологических систем и эффективность их работы, становится возможной и экономическая оптимизация режима эксплуатации установок путем рассмотрения и расчета различных вариантов повышения их производительности.

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является проектирование и создание конкурентоспособных разработок, технологий, отвечающих современным требованиям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи [34]:

- оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований;
- планирование научно–исследовательских работ;

определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.

4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование. На рисунке 4.1 представлена карта сегментирования рынка по разработке компьютерных моделирующих систем (КМС).



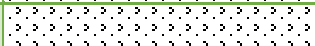

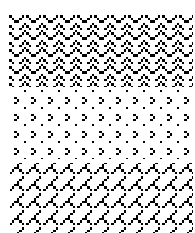
Размер компании	Вид продукции		
	КМС для промышленной подготовки нефти	КМС для НПЗ	КМС для нефтехимии
Крупные			
Средние			
Мелкие			

Рисунок 4.1 – Карта сегментирования рынка услуг по разработке КМС:



- ОАО «ВНИПИнефть», г. Москва
- ОАО «ВНИИ НП», г. Москва
- «РН–КрасноярскНИПИнефть», г. Красноярск

Лидирующие позиции на рынке программных продуктов моделирования в области промышленной подготовки нефти и газа, нефтепереработки и нефтехимии в настоящее время занимают продукты трех иностранных компаний:

1. **Invensys Process Systems** (в состав которой входит SimSci – Esscor владелец торговой марки PRO/II);
2. **Aspen Technologies** (с вошедшей в ее состав компанией Huprotech владельца торговой марки Aspen HYSYS);
3. **ChemStations** (владеющая торговой маркой CHEMCAD).

4.1.2 Анализ конкурентных решений

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения. Целесообразно проводить данный анализ с помощью оценочной карты, пример которой приведен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии	Вес критерия	Баллы				Конкурентоспособность			
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	Б _{к3}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}	К _{к3}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Технические критерии оценки ресурсоэффективности									
Повышение производительности труда пользователя	0,10	5	3	4	2	0,50	0,30	0,40	0,20
Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	4	3	4	3	0,60	0,45	0,60	0,45
Надежность	0,08	4	3	3	3	0,32	0,24	0,24	0,24
Простота эксплуатации	0,10	4	4	4	4	0,40	0,40	0,40	0,40
Качество интерфейса	0,09	5	2	3	3	0,45	0,18	0,27	0,27
Технические критерии оценки ресурсоэффективности									
Уровень проникновения на рынок	0,06	4	5	5	5	0,24	0,30	0,30	0,30
Цена	0,08	5	4	4	4	0,40	0,32	0,32	0,32
Предполагаемый срок эксплуатации	0,08	5	3	5	3	0,40	0,24	0,40	0,24
Срок выхода на рынок	0,04	4	2	4	2	0,16	0,08	0,16	0,08
Наличие сертификации разработки	0,07	4	3	5	3	0,28	0,21	0,35	0,21
Итого:	1	58	42	54	42	4,47	3,23	4,07	3,22

Анализ конкурентных технических решений был рассчитан по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i, \quad (4.1)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента, B_i – вес показателя (в долях единицы), B_i – балл i -го показателя

Анализ альтернативных работ показал, что разработанный в рамках магистерской диссертации программный продукт обладает приемлемым конкурентным уровнем.

4.1.3 SWOT-анализ

SWOT – представляет собой комплексный анализ, его применяют для исследования внешней и внутренней среды научно-исследовательского проекта. Сильные стороны – это факторы, которые положительно сказываются на развитии проекта. Сюда обычно включают все, что превращает функционирование в успешную и конкурентную работу.

Слабые стороны – это недостаток, упущение или ограниченность научно-исследовательского проекта, которые препятствуют достижению его целей. Это то, что плохо получается в рамках проекта или где он располагает недостаточными возможностями или ресурсами по сравнению с конкурентами [34].

Возможности включают в себя любую предпочтительную ситуацию в настоящем или будущем, возникающую в условиях окружающей среды проекта: тенденцию, изменение или предполагаемую потребность, которая поддерживает спрос на результаты проекта и позволяет руководству проекта улучшить свою конкурентную позицию.

Угроза представляет собой любую нежелательную ситуацию, тенденцию или изменение в условиях окружающей среды проекта, которые имеют разрушительный или угрожающий характер для его конкурентоспособности в настоящем или будущем. В качестве угрозы может выступать барьер, ограничение или что-либо еще, что может повлечь за собой проблемы, разрушения, вред или ущерб, наносимый проекту.

Данный анализ состоит из трех этапов. Первый этап представлен в виде матрицы сильных и слабых сторон (Таблица 4.2)

Таблица 4.2 – Матрица SWOT

Сильные стороны	Слабые стороны
<p>С1: Возможность оптимизации одного из важнейших процессов глубокой переработки нефти;</p> <p>С2: Чувствительность к изменению состава сырья;</p> <p>С3: Относительно небольшая стоимость;</p> <p>С4: Проведение исследований без вмешательства в работу предприятия;</p>	<p>Сл1: Высокая конкуренция на рынке по аналогичным продуктам для исследования процесса;</p> <p>Сл2: Недостаток экспериментальных данных с промышленных установок;</p> <p>Сл3: Отсутствие данных для проверки модели на адекватность;</p>
Возможности	Угрозы
<p>В1: Использование инновационной инфраструктуры ТПУ;</p> <p>В2: Внедрение на Российские НПЗ разработанного продукта и, как следствие, повышение спроса на него;</p> <p>В3: Тенденции к ресурсоэффективному и берегающему производству;</p> <p>В4: Использование продукта в качестве тренажера для образовательных учреждений;</p>	<p>Уз1: Появление улучшенной модели на рынке в более короткие сроки;</p> <p>Уз2: Отсутствие спроса на продукцию, так как основные ниши рынка заняты продуктами конкурентов;</p> <p>Уз3: Нежелание предприятий по внедрению инновационного проекта;</p>

Второй этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно–исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений. В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта. Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT [34].

Возможно использование этой матрицы в качестве одной из основ для оценки вариантов стратегического выбора. Каждый фактор помечается либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «–» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «–». Интерактивная матрица проекта представлена в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Интерактивная матрица проекта

	Сильные стороны проекта				
Возможности		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
	B ₁	+	+	0	–
	B ₂	+	+	+	+
	B ₃	+	–	0	+
	B ₄	–	0	+	–
	Сильные стороны проекта				
Угрозы		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
	У ₃₁	–	+	+	+
	У ₃₂	0	+	+	+
	У ₃₃	–	–	+	+
		Слабые стороны проекта			
Возможности		Сл ₁	Сл ₂	Сл ₃	
	B ₁	–	+	0	
	B ₂	+	+	–	
	B ₃	0	–	–	
	B ₄	+	–	–	
	Слабые стороны проекта				
Угрозы		Сл ₁	Сл ₂	Сл ₃	
	У ₃₁	+	–	+	
	У ₃₂	+	–	–	
	У ₃₃	0	+	–	

В рамках третьего этапа должна быть составлена итоговая матрица SWOT–анализа (Таблица 4.4).

Таблица 4.4 – SWOT–анализ

	<p>Сильные стороны научно–исследовательского проекта: С1: Возможность оптимизации одного из важнейших процессов глубокой переработки нефти; С2: Чувствительность к изменению состава сырья; С3: Относительно небольшая стоимость; С4: Проведение исследований без вмешательства в работу предприятия;</p>	<p>Слабые стороны научно–исследовательского проекта: Сл₁: Высокая конкуренция на рынке по аналогичным продуктам для исследования процесса; Сл₂: Недостаток экспериментальных данных с промышленных установок; Сл₃: Отсутствие данных для проверки модели на адекватность;</p>
--	--	--

Продолжение таблицы 4.4

<p>Возможности: В1: Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2: Внедрение на Российские НПЗ разработанного продукта и, как следствие, повышение спроса на него В3: Тенденции к ресурсоэффективному и сберегающему производству В4: Использование продукта в качестве тренажера для образовательных учреждений.</p>	<p>С и В: 1. Оптимизация производств по основным направлениям ресурсосбережения и ресурсоэффективности; 2. Разработка математической модели процесса регенерации катализатора для быстрого и полного расчета необходимых параметров; 3. Продвижение продукта на зарубежные рынки.</p>	<p>Сл и В: 1. Разработка улучшенных методов продвижения на рынке; 2. Использование инновационного потенциала ТПУ в совершенствовании продукта и повышении его конкурентоспособности; 3. Приобретение необходимых экспериментальных данных с промышленных установок; 4. Разработка научного исследования;</p>
<p>Угрозы: У_{з1}: Появление улучшенной модели на рынке в более короткие сроки; У_{з2}: Отсутствие спроса на продукцию, так как основные ниши рынка заняты продуктами конкурентов; У_{з3}: Нежелание предприятий по внедрению инновационного проекта;</p>	<p>С и У: 1. Разработка более выгодных предложений для потребителей, чем у конкурентов; 2. Продвижение новой технологии оптимизации процесса с применением математической модели.</p>	<p>Сл и У: 1. Разработка предложений для пробного использования продукта с целью привлечения потребителей; 2. Продолжение разработки продукта, поиск критериев для проверки адекватности модели; 3. Заключение взаимовыгодных договоров с предприятиями с целью получения экспериментальных данных для проверки модели;</p>

Окончание таблицы 4.5

4.2 Планирование управления научно–техническим проектом

4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке [37]:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение участников каждой работы;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Для выполнения научных исследований формируется рабочая группа, в состав которой могут входить научные сотрудники и преподаватели, инженеры, техники и лаборанты, численность групп может варьироваться. По каждому виду запланированных работ устанавливается соответствующая должность исполнителей. Перечень этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб.	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Выбор направления исследований	Бакалавр
	3	Ознакомление с экспериментальными данными	Бакалавр
	4	Изучение технологии процесса	Бакалавр
	5	Обзор современной литературы по выбранному направлению	Бакалавр
	6	Подбор и изучение материалов по теме	Бакалавр
Теоретические и экспериментальные исследования	7	Теоретическое обоснование выбора методик расчета и проведение основных расчетов	Бакалавр
	8	Обработка результатов	Бакалавр
	9	Выводы по полученным экспериментальным данным	Бакалавр
Обобщение и оценка результатов	10	Написание литературного обзора. Обработка полученных данных и обсуждение результатов.	Бакалавр
Оформление отчета по НИР	11	Составление пояснительной записки	Бакалавр

4.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудовые затраты в большинстве случаев образуют основную часть стоимости разработки, поэтому важным моментом является определение трудоемкости работ каждого из участников научного исследования [37].

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко–днях и носит вероятностный характер, который зависит от множества трудно учитываемых факторов.

Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ожi}$ используется следующая формула:

$$t_{ожi} = \frac{3t_{\min i} + 3t_{\max i}}{5}, \quad (4.1)$$

где $t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел.–дн.;

$t_{\min i}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, чел.–дн.;

$t_{\max i}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, чел.–дн.;

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ по нескольким исполнителями.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{Ч_i}, \quad (4.2)$$

где T_p – продолжительность одной работы, раб.дн.;

$t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.–дн.;

$Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

4.2.3 Разработка графика проведения научного исследования

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта. Наиболее удобным и наглядным является построение календарный график проекта в форме диаграммы Ганта.

Диаграмма Ганта – это горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (4.3)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -ой работы в календарных днях;
 T_{pi} – продолжительность выполнения i -ой работы в рабочих днях; $k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 - 52 - 14} = 1,22, \quad (4.4)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году; $T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году; $T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

Результаты расчетов представлены в таблице 4.6

Таблица 4.6 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоёмкость работы			Исполнители	Длительность работ в рабочих днях T_{pi}	Длительность работ в календарных днях T_{ki}
	t_{mini} , чел.–дн	t_{maxi} , чел.–дн	$t_{\text{ожi}}$, чел.–дн			
Составление и утверждение технического задания	1	3	1,8	Руководитель	2	3
Подбор и изучение материалов по теме	3	5	3,8	Студент	4	5
Проведение патентных исследований	3	5	3,8	Студент	4	5
Выбор направления исследований	1	3	1,8	Руководитель, студент	1	2
Календарное планирование работ по теме	1	2	1,4	Руководитель, студент	1	2
Определение методики исследования	1	2	1,4	Руководитель студент	1	2
Проведение экспериментов	10	30	18	Студент	18	22
Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	3	5	3,8	Студент	4	5
Оценка эффективности полученных результатов	3	5	3,8	Руководитель, студент	2	3

Продолжение таблицы 4.6

Составление пояснительной записки	25	30	27	Студент	27	33
Сдача работы на рецензию	1	2	1,4	Руководитель, студент	1	2
Защита ВКР	1	2	1,4	Студент	2	3


Окончание таблицы 4.6

По результатам расчетов, приведенных в таблице 12, длительность работ в рабочих днях для руководителя и студента соответственно составляют 8 и 65, в календарных днях – 14 и 84. Также по результатам расчета был составлен график проведения научного исследования.

Календарный план–график проведения научного исследования по разработке математической модели процесса регенерации катализаторов в технологии каталитического крекинга приведен в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Календарный план–график проведения научного исследования

№ работ	Исполнитель	$T_{кп}$, кал. дн.	Продолжительность выполнения работ																	
			Январь			Февраль			Март			Апрель			Май			Июнь		
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	Р	3																		
	С																			
2	С	5																		
3	С	5																		
4	Р	2																		
	С																			
5	Р	2																		
	С																			
6	Р	2																		
	С																			
7	С	22																		
8	С	5																		
9	Р	3																		
	С																			
10	С	33																		
11	Р	2																		
	С																			
12	С	2																		

 – Руководитель;

4.2.4 Бюджет научно–технического исследования

В процессе формирования бюджета научно–технического исследования используется следующая группировка затрат по статьям: материальные затраты научно–технического исследования, основная заработная плата исполнителей темы, дополнительная заработная плата исполнителей темы, отчисления на социальные нужды, накладные расходы.

4.2.4.1 Планирование материальных затрат при проведении НИ

В данную статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме.

Расчет материальных затрат осуществляется по формуле:

$$Z_M = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{\text{расх}_i}, \quad (4.5)$$

где m – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования; $N_{\text{расх}_i}$ – количество материальных ресурсов –го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м² и т.д.); C_i – цена приобретения единицы i –го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м² и т.д.); k_T – коэффициент, учитывающий транспортно–заготовительные расходы.

Принимаем $k_T = 20\%$ от стоимости материалов. Материальные затраты, необходимые для проведения исследования приведены в таблице Результаты по данной статье приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Кол–во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Тетрадь	2	15,0	30,0
Ручка	3	20,0	60,0

Продолжение таблицы 4.8

Карандаш	1	18,0	18,0
Картридж для принтера	1	450,0	450,0
Бумага (500 листов)	1	280,0	280,0
Всего за материалы			838,0
Транспортно–заготовительные расходы (5 %)			42,0
ИТОГО:			880,0

Окончание таблицы 4.8

4.2.4.2 Расчет затрат на оборудование и программное обеспечение для научных (экспериментальных) работ

В данную статью включаются все затраты, связанные с приобретением оборудования, необходимого для проведения работ по конкретной теме (таблица 4.9, 4.10).

Таблица 4.9 – Расчет затрат на приобретение оборудования для научных работ

№ п/п	Наименование оборудования	Кол–во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, тыс. руб	Общая стоимость оборудования, тыс. руб
1	Компьютер	1	25,0	25,0
2	Принтер	1	2,0	2,0
ИТОГО:				27,0

Таблица 4.10 – Расчет затрат на приобретение программного обеспечения для научных работ

№ п/п	Наименование программного обеспечения	Кол–во единиц	Цена единицы, тыс. руб	Общая стоимость программного обеспечения, тыс. руб
1	Microsoft office	1	1,6	1,6
2	Python	1	4,0	4,0
3	Mathcad Education	1	6,014	6,014

4.2.4.3 Основная заработная плата исполнителей темы

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно–технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме.

Статья заработной платы исполнителей темы включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением научно–технического исследования, (включая премии и доплаты) и дополнительную заработную плату. Также включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20 – 30 % от тарифа или оклада:

$$Z_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (4.6)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата, $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p, \quad (4.7)$$

где T_p – продолжительность работ, выполняемых научно–техническим работником, раб. дн.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (4.8)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб., M – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5–дневная неделя; при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6–дневная неделя; F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно–технического персонала, раб. дн.

В таблице 4.11 приведен баланс рабочего времени каждого работника научно–технического исследования.

Таблица 4.11 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
выходные дни:	44	48
праздничные дни:	14	14
Потери рабочего времени		
отпуск:	56	28
невыходы по болезни:	0	0
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	275

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_b \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (4.6)$$

где Z_b – базовый оклад, руб., $k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3, k_d – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда); k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска)

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	Z_b , руб.	$k_{пр}$	k_d	k_p	Z_m , руб.	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	39300	0,3	0,5	1,3	91962	3427,9	8	27423,2
Инженер	26200	–	–	1,3	34060	1288,1	65	83726,5
Итого:								11149,7

4.2.4.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10–15% от основной заработной платы работников, участвующих в выполнении темы:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн}, \quad (4.9)$$

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты

В таблице 4.13 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 4.13 – Заработная плата исполнителей научно–технического исследования

Заработная плата	Руководитель	Инженер
Основная зарплата	27423,2	83726,5
Дополнительная зарплата	4387,7	13396,2
Итого по статье $C_{зп}$	31810,9	97122,7

4.2.4.5 Отчисления во внебюджетные фонды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды:

$$C_{внеб} = k_{внеб} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}), \quad (4.10)$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Тариф страховых взносов на период до 2023 года составляет 30 %. Отчисления во внебюджетные фонды составляют 9543,3 руб. у руководителя, и 29136,8 руб. у инженера.

4.2.4.6 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$Z_{накл} = (\text{сумма статей } 1 \div 5) \cdot k_{нр}, \quad (4.11)$$

где $k_{нр}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величину коэффициента накладных расходов принимаем равным 16 %.

Найдем величину накладных расходов:

$$Z_{накл} = (880,0 + 38614,0 + 111149,7 + 17783,9 + 38680,1) \cdot 0,16 = 17137,2.$$

Величина накладных расходов составила 17137,2 руб.

Калькуляция плановой себестоимости научно–технического исследования на основании полученных данных по отдельным статьям затрат приведена в таблице 4.13.

Таблица 4.14 – Группировка затрат по статьям

Статьи	Сумма, руб.
1. Материальные затраты	880,0
2. Оборудование и программное обеспечение для научных работ	38614,0
3. Основная заработная плата	11149,7
4. Дополнительная заработная плата	17783,9
5. Отчисления на социальные нужды	38680,1
6. Накладные расходы	17137,2
Итого плановая себестоимость	124244,9

4.3 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{исп.i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (4.12)$$

где Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения, Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно–исследовательского проекта (в т.ч. аналоги)

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Результаты по расчету интегрального показателя ресурсоэффективности представлены в таблице 4.16.

Таблица 4.15 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Объект исследования				
	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2	Аналог 3

Продолжение таблицы 4.15

1. Повышение производительности и улучшение качества инженерных расчетов	0,25	4	3	4	3
2. Наличие обширной базы данных и библиотеки модульных операций	0,10	4	5	5	5
3. Графический интерфейс	0,20	5	5	5	5
4. Чувствительность модели	0,20	5	3	3	3
5. Надежная оптимизация процесса (максимизация прибыли)	0,25	5	4	5	4
ИТОГО:	1				

Окончание таблицы 4.15

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad (4.13)$$

где a_i – весовой коэффициент i -го параметра, b_i^a – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов, n – число параметров сравнения.

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ($I_{\text{исп.}i}$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\text{исп.}i} = \frac{I_{\text{р-исп.}i}}{I_{\text{фин.р}}^{\text{исп.}i}}. \quad (4.14)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{исп.}2}}{I_{\text{исп.}1}}. \quad (4.15)$$

Результаты расчетов представлены в таблице 4.17.

Таблица 4.16 – Сравнительная эффективность разработки

№	Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,91	0,93	1

Продолжение таблицы 4.16

2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,85	4,35	3,8
3	Интегральный показатель эффективности	4,23	4,67	3,8
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	1,1	0,81

Окончание таблицы 4.16

В результате проведенной работы была спроектирована и создана конкурентоспособная разработка, отвечающая современным требованиям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения. Сравнение значений интегральных показателей ресурсоэффективности позволило понять, что более эффективным вариантом решения поставленной в выпускной квалификационной работе технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является текущий проект и аналог 2.

5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

Экспериментальная часть работы бакалаврской выпускной квалификационной работы осуществлялась на персональном компьютере. Целью работы является моделирование процесса регенерации катализатора в технологии каталитического крекинга.

Объектом исследования является промышленная установка каталитического крекинга с непрерывно циркулирующим микросферическим цеолитсодержащим катализатором.

Работа направлена на разработку математической модели процесса регенерации катализатора крекинга для оптимизации и прогнозирования показателей процесса

Рабочая зона представляет собой аудиторию № 129 2–го корпуса НИ ТПУ по адресу проспект Ленина, 30, оборудованную системами отопления, кондиционирования воздуха и естественным и искусственным освещением в соответствии с требованиями [38, 39].

5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Для обеспечения безопасности жизни и здоровья работников в процессе выполнения научно–исследовательской работы применяется комплекс мер, содержащий правовые, социально–экономические, организационно–технические, санитарно–гигиенические, лечебно–профилактические, реабилитационные и иные мероприятия [40].

Стандарт [41] устанавливает эргономические требования к рабочему месту с монитором компьютера исследователя при выполнении работ в положении сидя:

- высота рабочей поверхности стола при нерегулируемой высоте должна составлять 725 мм;
- рабочий стул должен быть подъемно–поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а также расстоянию спинки от переднего края сиденья;

- монитор на рабочем месте должен быть установлен ниже уровня глаз оператора. Угол наблюдения экрана оператором относительно горизонтальной линии взгляда не должен превышать 60°;
- клавиатуру следует располагать на поверхности стола на расстоянии от 10–30 см от переднего края рабочего стола;
- компьютерная мышь должна быть укомплектована ковриком с функцией предотвращения «туннельного синдрома» кистей рук.

5.2 Производственная безопасность

Руководствуясь [42] установлено, что при проведении стадии регенерации катализатора каталитического крекинга потенциально возможны следующие проявления вредных и опасных факторов:

- физические в виде повышенной запыленности и загазованности воздуха рабочей зоны;
- химические в виде раздражающего воздействия на организм человека путем проникновения через органы дыхания.

Ситуация образования чрезмерной запыленности и загазованности воздуха рабочей зоны может возникнуть в ходе загрузки свежим катализатором регенераторного блока, в результате незапланированных выбросов частиц катализатора в смеси с углеводородными газами после прохождения реакционного цикла, по причине нарушения работы фильтров очистки отходящих дымовых газов регенерации.

Согласно [43] катализаторную пыль по степени воздействия на организм можно отнести к 3–му классу опасности: среднесуточная предельно–допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны составляет 1,1–10 мг/м³, средняя смертельная концентрация в воздухе – 5001–50000 мг/м³.

Для защиты от воздействия катализаторной пыли рекомендуется применять средства индивидуальной защиты, такие как очки, респираторы, перчатки и закрытую одежду. В целях профилактики промывать слизистые оболочки и кожные покровы от накопившихся частиц катализатора.

При использовании вычислительной техники возможно проявление следующих вредных и опасных факторов (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Опасные и вредные факторы при выполнении работ по моделированию процесса регенерации цеолитсодержащих катализаторов крекинга [42]

Факторы (ГОСТ 12.0.003–2015)	Нормативные документы
1. Связанные с аномальными микроклиматическими параметрами воздушной среды на местонахождении работающего	СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений
2. Повышенный уровень вибрации и шума	ПНД Ф 12.13.1–03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения); ГОСТ 12.1.003–83. Шум. Общие требования безопасности.
3. Связанные с электробезопасностью	Приказ Министерства труда и социальной защиты РФ от 24 июля 2013 г. N 328н "Об утверждении правил по охране труда при эксплуатации электроустановок" ГОСТ 12.1.019–79 «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты» ГОСТ 12.1.002–84 «Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах»
4. Отсутствие или недостаток необходимого естественного/искусственного освещения	ГОСТ Р 55710–2013 «Освещение рабочих мест внутри зданий. Нормы и методы измерений»
5. Монотонность труда	ПНД Ф 12.13.1–03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).
6. Пожаровзрывоопасность	Федеральный закон «О пожарной безопасности», УК РФ; ГОСТ 12.1.004 – 94. Пожарная безопасность. Общие требования; ГОСТ 12.1.004 – 89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов.

5.2.1 Анализ потенциальных опасных и вредных производственных факторов

Основные показатели микроклимата в помещении аудитории: температура воздуха, относительная влажность и скорость движения воздуха. Фактическая температура воздуха в теплый период составляла $23 \div 24$ °С, в холодный период $19 \div 21$ °С. Относительная влажность около 60 % и скорость движения 0,2 м/с.

Основной причиной шума и вибрации является персональный компьютер, на котором осуществляется выполнение исследования.

В аудитории используется как естественное, так и искусственное общее освещение. Есть возможность использования местного освещения при необходимости.

Источником электромагнитного излучения являются монитор и системный блок. Длительное воздействие электромагнитного поля на организм человека может вызвать нарушение функционального состояния нервной и сердечно–сосудистой систем. Это выражается в повышенной утомляемости, снижении качества выполнения рабочих операций, изменение кровяного давления и пульса. Допустимые уровни напряженности электрических полей зависят от времени пребывания человека в контролируемой зоне. При работе в помещении с ЭП в течение 8 часов уровень напряженности не превышал 25 кВ/м.

5.3 Экологическая безопасность

При разработке математической модели процесса регенерации катализатора технологии каталитического крекинга невозможно учесть влияние вредных веществ на окружающую среду, поэтому в качестве альтернативы предлагается рассмотреть опасные вещества, выбросы которых возможны на предприятии при проведении стадии окислительной регенерации закоксованного цеолитсодержащего катализатора.

Вредное воздействие установки каталитического крекинга распространяется главным образом на атмосферу путем выбросов дымовых газов регенерации (СО и СО₂). Диоксид углерода (СО₂) поглощает значительную часть энергии, излучаемой земной поверхностью, и вместе с тем не препятствует прохождению

солнечных лучей к земле, создавая таким образом парниковый эффект. В отличие от диоксида углерода, монооксид углерода (СО) не оказывает заметного влияния на потоки солнечной и тепловой радиации. В условиях слабого воздушного обмена, выбросы диоксида и монооксида углерода способствуют возникновению смога.

Для охраны здоровья людей, сохранения животного и растительного мира установлены предельно допустимые концентрации газов CO_2 и СО в атмосферном воздухе.

Предельно допустимые концентрации газов в воздухе рабочей зоны: монооксида углерода – 20 мг/м^3 [51], диоксида углерода (двуокись углерода, углекислый газ) – максимальная разовая 27000 мг/м^3 и среднесменная 9000 мг/м^3 [52].

Для снижения концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны технологической схемой процесса предусмотрена обязательная стадия – эффективная работа фильтров тонкой очистки дымовых газов регенерации. Уменьшение выбросов монооксида углерода достигается с использованием промоторов дожигания монооксида в диоксид углерода.

Воздействие на гидросферу и литосферу отсутствует, поскольку слив жидких нефтепродуктов и захоронение отходов не предусмотрен с установки каталитического крекинга.

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

5.4.1 Анализ чрезвычайных ситуаций, инициирующий объект исследования

Процесс каталитического крекинга реализуется в сложно–оформленной взаимосвязанной системе «лифт–реактор–регенератор». Возникновение чрезвычайных ситуаций, с косвенным участием объекта исследования, наблюдается при нарушении технологического режима процесса или выхода из строя оборудования. Так как в реакторно–регенераторном блоке находится легковоспламеняющаяся газо–жидкостная смесь углеводородов с частицами катализатора, то внештатная ситуация может привести к возгоранию и взрыву.

5.4.2 Анализ чрезвычайных ситуаций на рабочем месте

При эксплуатации электрооборудования (в данном случае персонального компьютера) возможно возникновение чрезвычайных ситуаций, требующих обеспечения пожарной безопасности на рабочем месте.

Горючими компонентами в помещении являются строительные материалы для акустической и эстетической отделки помещений, перегородки, двери, полы, перфокарты и перфоленты, изоляция кабелей и др.

Источниками возникновения пожара могут служить электрические схемы от электронно–вычислительных машин, приборы, применяемые для технического обслуживания, дополнительные электроприборы (принтер, сканер, факс и т.д.), устройства электропитания, кондиционирования воздуха, где в результате различных нарушений в работе элементы могут перегреваться, что приводит к возникновению электрических искр, и как следствие загорание горючих материалов.

5.4.3 Обоснование мероприятий по предотвращению чрезвычайных ситуаций на рабочем месте

В случае возникновения пожара на рабочем месте проведения исследования, необходимо обесточить помещение, вызвать службу пожарной охраны. Если горит электроприбор, рекомендуется накрыть его асбестовым одеялом или другим плотным материалом и дождаться прекращения горения из–за отсутствия доступа кислорода. Затем воспользоваться огнетушителем. Если масштабы воспламенения велики, то необходимо закрыть дверь в горящее помещение, чтобы снизить скорость распространения огня, соблюдать спокойствие и эвакуироваться.

Аудитория 129 2 корпуса ТПУ оснащена первичными средствами пожаротушения: огнетушителями ОУ–3 1 шт., ОП–3, 1 шт. (предназначены для тушения любых материалов, предметов и веществ, применяется для тушения ПК и оргтехники, класс пожаров А, Е.). В корпусе 2 ТПУ имеется пожарная автоматика, сигнализация. В случае возникновения загорания любой увидевший должен незамедлительно заявить об инциденте в пожарную службу по телефону 01, или

можно сообщить о происшествии по общему номеру 112 и соблюдать покой. По возможности принять меры по эвакуации людей, тушению пожара и сохранности материальных ценностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследовательской работы были проанализированы промышленные данные работы реакторно-регенераторного блока. Установлены закономерности влияния технологических параметров процесса на показатели процесса каталитического крекинга в цикле «эксплуатация – регенерация». Программно реализован алгоритм расчета материального баланса окислительной регенерации, величина ошибки составила менее 0,05 %.

Гидродинамический расчет регенератора позволил установить наличие псевдооживленного слоя катализатора и границы его существования. Установлено, что при технологических условиях работы промышленного регенератора реализуется пузырьковый режим псевдооживления. Разработанный алгоритм позволяет прогнозировать характеристики кипящего слоя и установить режим псевдооживления за счет изменения рабочих параметров процесса (изменение подачи расхода воздуха) и характеристик катализатора (диаметр частиц и плотность катализатора) с учетом конструктивных особенностей регенератора. Выполнен анализ влияния характеристик катализатора на образование псевдооживленного слоя. При уменьшении эффективного диаметра частиц катализатора, можно наблюдать разрушение кипящего слоя катализатора и унос частиц.

Определены параметры пузырьковой модели включая коэффициенты диффузии и массопереноса, что позволило учитывать массообмен между плотной и пузырьковой фазой. Установлено, что соотношение С/Н в коксе составило 1,3 ед., на основании чего в качестве модельного компонента выбрана структура $C_{52}H_{40}$.

Была разработана двухфазная пузырьковая модель процесса окислительной регенерации катализатора крекинга, с учетом массопереноса, чувствительная к изменениям характеристик катализатора, параметров режима и состава кокса. Программная реализация модели была выполнена с использованием языка программирования Python. Разработанная пузырьковая модель позволяет прогнозировать важнейшие параметры работы реакторно-регенераторного блока, а именно содержание остаточного кокса на катализаторе, высоту кипящего слоя

катализатора, порозность и др. Модель чувствительна к основным параметрам процесса, с применением модели оценивать границы существования пузырькового режима, стабилизации кипящего слоя и оптимизации процесса.

Результаты работы будут использованы для повышения эффективности всего процесса и моделирования полного цикла движения катализатора.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Химия нефти и газа / Ивашкина Е. Н., Юрьев Е. М., Бешагина Е. В. // – 1–е изд. – Томск: КноРус, 2022. – 260 с.
2. Технология переработки нефти. Часть вторая. Деструктивные процессы. / Капустин В.М., Гуреев А.А. // – М.,: КолосС, 2007. – 334 с.: ил.
3. Пути развития процесса каталитического крекинга / В.А. Хавкин, В.М. Капустин, И.М. Герзелиев // Мир нефтепродуктов. – 2016, № 10. с. 4–9.
4. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие / С. А. Ахметов, Т. П. Сериков, И. Р. Кузеев, М. И. Баязитов; Под ред. С. А. Ахметова. — СПб.: Недра, 2006. — 868 с.; ил.
5. Пат. 2529021 РФ. Способ регенерации катализатора / Х. Юхао, Ж. Жиганг, К. Шоуе, Л. Веймин // № 2010111850/04; заявл. 29.03.2010; опубл. 27.09.2014; Бюл. № 27.
6. Пат. 2606971 РФ. Способ максимального получения дистиллята на установках флюидкаталитического крекинга (УФКК) / Г.Евсевий, Б. Марк, Л. Уоррен Стюарт, Л. Патрик, С. Крис, Р. Джозеф Л. Мл. // № 2014113203; заявл. 15.11.2012; опубл. 10.01.2017; Бюл. № 1.
7. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis / E.T.C. Vogt, B.M. Weckhuysen // Chem. Soc. Rev. – 2015, № 44. P. 7342–7370.
8. Zeolite Framework Types [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php, свободный. – Загл. с экрана.
9. Пат. 2300420 РФ. Способ приготовления микросферического катализатора для крекинга нефтяных фракций / В.П. Доронин, Т.П. Сорокина, В.К. Дуплякин. № 2005122037; заявл. 28.06.2005; опубл. 10.06.2007. Бюл. №16.
10. Pat. 8845882B2 US. High light olefins FCC catalyst compositions / Y. Shu, R.F. Wormsbecher et al. № 13/578,384; заявл. 08.03.2011; опубл. 30.09.2014.
11. Pat. 6716338B2 US. FCC catalysts for feeds containing nickel and vanadium / R. Madon, D. H. Harris et al. № 10/190992; заявл. 08.07.2002; опубл. 06.04.2004.

12. Отечественные микросферические катализаторы крекинга. Опыт разработки и применение / В.П. Доронин, Т.П. Сорокина, В.П. Дуплякин // Катализ в промышленности. 2014, № 5. С.39–47.

13. Изучение свойств отечественных цеолитсодержащих катализаторов крекинга / Шайдулина А.А., Кондрашева Н.К., Георгиева Э.Ю. // Известия СПбГТИ (ТУ). 2017. №38 (64). [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/izuchenie-svoystv-otchestvennyh-tseolitsoderzhaschih-katalizatorov-krekinga>

14. Каталитический крекинг н-гексана и н-гептана на цеолите ZSM-5: влияние соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ / N. Afroukhteh-Langaroudi, S. Tarighi, H. A. Khonakdar. // Нефтехимия. – 2018. – №3. – с. 350–356.

15. Влияние катионного состава цеолита типа Y на превращения модельных углеводородов в присутствии гетероциклических соединений серы и азота в условиях каталитического крекинга / Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И. // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства. – 2018. – с. 28–29.

16. Влияние способа введения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и цеолита на каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов крекинга [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/725787-vliyanie-sposoba-vvedeniya-al2o3-i-tseolita-na-kataliticheskie-svoystva-tseolitsoderzhashchikh-katal/>

17. Влияние условий модифицирования на физико-химические характеристики цеолита у как компонента катализатора крекинга нефтехимического назначения / Юртаева А.С., Сорокина Т.П., Плехова К.С., Потапенко О.В., Гуляева Т.И., Талзи В.П., Доронин В.П. // Современные молекулярные сита. – 2021. – № 1 – с. 78–84.

18. Application of ferrierite zeolite in high-olefin catalytic cracking / Raquel Bastiani, Yiu Lau Lam, Cristiane Assumpção Henriques, Victor Teixeira da Silva // Fuel. – 2013. Vol. 107. P. 680–687,

19. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / Хаджиев С.Н., Суворов Ю.П., Зиновьев В.Р. // *Химия*. – 1982. – с. 280.; ил.
20. Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts / Michel Guisnet Fernando, Ramôa Ribeiro // *Catalytic science series*. – 2011. Vol. 9. P. 355.
21. Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts Used in Pyrolysis of Plastic Wastes—A Process and Analytical Review / Vivien Daligaux, Romain Richard, Marie–Hélène Manero // *Catalysts*. – 2021. – P. 42.
22. Dual coke deactivation pathways during the catalytic cracking of raw bio–oil and vacuum gasoil in FCC conditions / Álvaro Ibarra, Antonio Veloso, Javier Bilbao, José Arandes, Pedro Castaño // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. Vol. 182. P. 336–346.
23. Задегбейджи Р. Каталитический крекинг в псевдоожигенном слое. Справочник по эксплуатации, проектированию и оптимизации установок ККФ пер. с англ. 3–го изд. / под ред. О. Ф. Глаголевой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – с. 384.; ил.
24. Кинетика химических реакций : учебное пособие / Семиохин И.А., Страхов Б. В., Осипов А.И. // М.: Издательство МГУ, 1995. – 351 с.
25. Дубовкин Н.Ф. Справочник по теплофизическим свойствам углеводородных топлив и их продуктов сгорания. М. – Л., Госэнергоиздат, 1962. – 288 с.
26. Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology / J.S. Magee, M.M. Mitchell // Elsevier. – 1993. Vol. 76. P. 604
27. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии / Мазагутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутепов Б.И // М.: Химия. – 1987. – с. 144.
28. Исследование и моделирование процесса окислительной регенерации цеолитсодержащего катализатора каталитического крекинга / Ашрафов Р. А., Оруджев Ю. И., Аллахвердиев Т. М., Султанов Х. С., Умудов С. У., Намазов А. С. // *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук*. – 2013. – №11–1. – с. 48–52.

29. Математическое моделирование процесса окислительной регенерации закоксованных катализаторов на кинетическом уровне с использованием GPGPU / А.Д. Сайтгалина, А.А. Юнусов и др. // Научный сервис в сети Интернет: суперкомпьютерные центры и задачи: труды Международной суперкомпьютерной конференции, Новороссийск, 20–25 сентября 2010. – Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. С. 149–155.
30. Губайдуллин, И. М. Моделирование процесса окислительной регенерации с учетом влияния паров воды / И. М. Губайдуллин, О. В. Дубинец // Доклады Башкирского университета. – 2020. – Т. 5, № 5. – С. 311–321.
31. Программное обеспечение для моделирования процесса окислительной регенерации на многопроцессорных вычислительных системах / Сайфуллина Л.В., Еникеев М.Р., Губайдуллин И.М. // Башкирский государственный университет. – 2013. – с. 10.
32. Жоров Ю.М. Моделирование физико–химических процессов нефтепереработки и нефтехимии. – М.: Химия, 1978. – 376 с.: ил.
33. A Mechanistic Model on Catalyst Deactivation by Coke Formation in a CSTR Reactor / Muhammad Ishaka, Makwashi Nura, Ahmed Tariq, Manos George, Zhao Donglin // – Processes. – 2023. – Vol. 11. P. 944.
34. WEB–моделирование процесса окислительной регенерации катализаторов / А. В. Балаев, И. М. Губайдуллин, Л. В. Сайфуллина // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2012. – № 12. – с. 28.
35. Д. Кунии, О. Левеншпиль. Промышленное псевдооживление / пер. с англ. / под ред. М.Г. Слинько, Г.С. Яблонского // М.: Химия. – 1976. – с. 448.: ил.
36. Elnashaie S.S.E.H., Garhyan P. Conservation Equations And Modeling Of Chemical And Biochemical Processes // CRC Press. – 2003. – P. 650.
37. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно–методическое пособие / Н.А. Гаврикова, Л.Р. Тухватулина, И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.В. Шаповалова. Томский политехнический университет. –Томск: Изд–во Томского политехнического университета, 2014. – 73 с.

38. Федеральный закон Российской Федерации от 28.12.2013 г. №426–ФЗ «О специальной оценке условий труда» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/420272983>.

39. СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03. Гигиенические требования к персональным электронно–вычислительным машинам и организации работы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901865498>.

40. Федеральный закон от 30.12.2001 г. №197 – ФЗ, Трудовой кодекс Российской Федерации (с изменениями на 5 февраля 2018 года). – АО «Кодекс».

41. ГОСТ Р 50923–96. Дисплеи. Рабочее место оператора. Общие эргономические требования и требования к производственной среде. Методы измерения. – М.: Стандартинформ, 2008.

42. ГОСТ 12.0.003–15. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. – М.: Стандартинформ, 2016.

43. ГОСТ 12.1.007–76. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с изменениями № 1, 2). – М.: Стандартинформ, 2007.

44. ГОСТ 12.1.003–83. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности (с изменением №1). – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.

45. СН 2.2.4/2.1.8.566–96. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий. Санитарные нормы. – М.: Минздрав России, 1996.

46. ГОСТ 12.1.002–84. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.

47. СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. – М.: Минздрав России, 1996.

48. ГОСТ Р 12.1.019–2009. ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. – М.: Стандартинформ, 2010.

49. ГОСТ 12.1.004–91. ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования (с изменением №1). – М.: Стандартинформ, 2006.

50. ГОСТ 12.4.009–83. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание (с изменением №1). – М.: ИПК Издательство стандартов, 2005.

51. ГН 2.2.5.1313–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901862250>.

52. ГН 2.2.5.2100–06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы. Дополнение № 2 к ГН 2.2.5.1313–03. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/90201567>.

53. Siddiqui M.A.B. Enhancing propylene production from catalytic cracking of Arabian Light VGO over novel zeolites as FCC catalyst additives // Fuel. – 2011. Vol. 90. P. 459–466.

1. 54 [Radu S.](#) Catalyst activity modification during catalytic cracking process / S. Radu, V. Dumitrescu, C. Bradu // Revista de Chimie. – 2013. Vol. 64, № 8. P. 852–857.

54. Influence of hydrocarbon chain length and zeolite structure on the catalyst activity and deactivation for n-alkanes cracking / A. Corma, P. J. Miguel, A. V. Orchille // Applied Catalysis A: General. – 1994. Vol. 117, № 1. P. 29–40.

55. Cerqueira H.S. Deactivation of FCC catalysts / H.S. Cerqueira, G.Caeiro, L. Costa, F. Ramôa Ribeiro // J. Mol. Catal. Chem. – 2008, Vol. 292. P. 1–13.

56. Дезактивирующее влияние азотистых соединений на превращения модельных углеводородов и реального сырья в условиях каталитического крекинга / Т.В. Бобкова, В.П. Доронин, О.В. Потапенко, Т.П. Сорокина, Н.М. Островский // Катализ в промышленности. – 2014, №2. С.40–45.

57. Nitrogen poisoning effect on the catalytic cracking of gasoil / G. Caeiro, A.F. Costa, H.S. Cerqueira et al. // *Applied Catalysis A: General.* – 2007. Vol. 320. P. 8–15.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

(Справочное)

Принципиальные схемы оформления процесса каталитического крекинга

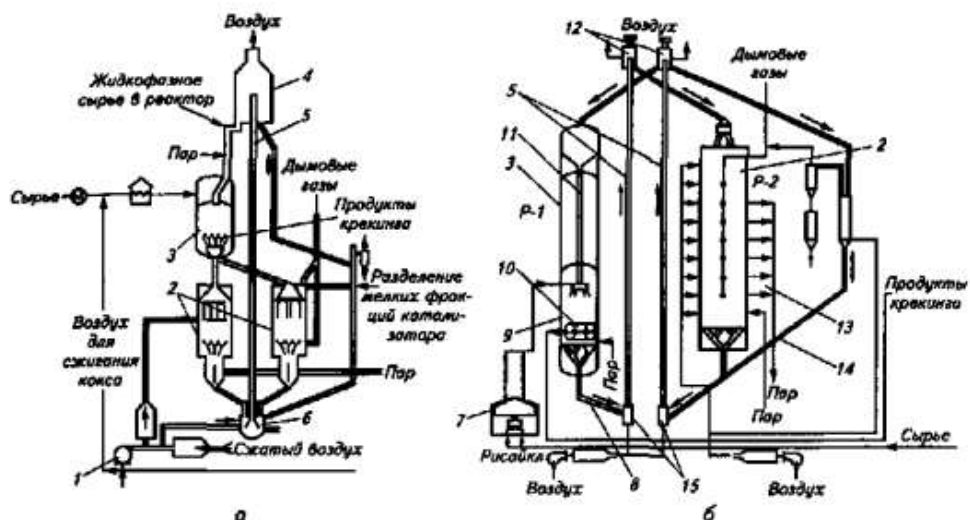


Рисунок А1 – Реакторно–регенераторный блок установки каталитического крекинга с движущимся слоем шарикового катализатора (1950–1960 гг.): а – установка ТСС (США); б – установка 43–102 (Россия); 1 – воздушный компрессор; 2 – регенератор; 3 реактор; 4 – уравнильный сепаратор; 5– пневмотранспорт; 6– емкость пневмо– транспорта; 7– нагревательная печь; 8 стояк напорный; 9 – зона крекинга; 10 – секция отпа– ривания; 11– распределительное устройство; 12– бункер; 13– змеевик; 14– трубо– провод; 15– дозатор

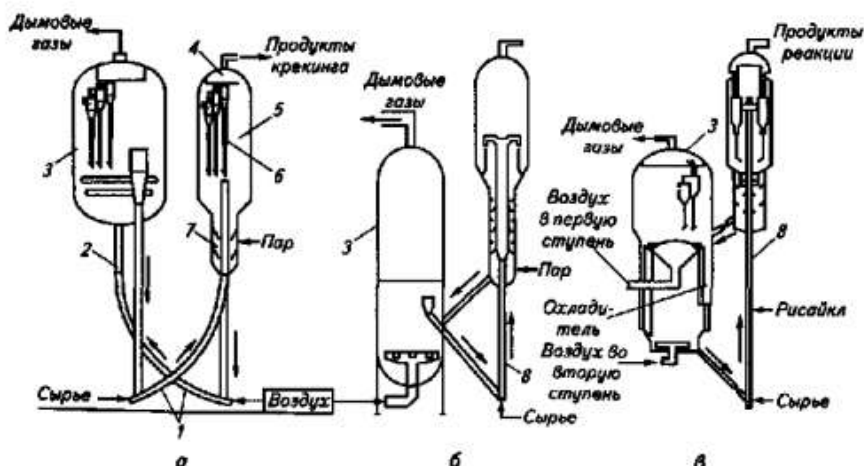


Рисунок А2 – Реакторно–регенераторный блок установки каталитического крекинга с микросферическим катализатором: а– с «кипящим»

(псевдоожиженным) слоем катализатора (1940–1970 гг.); б – с лифт–реактором (с 1970 г.); в – с лифт–реактором и двухступенчатым регенератором (с 1980 г.); 1 – пневмотранспорт; 2 – цилиндрическая камера; 3– регенератор; 4– сепарационная камера; 5– реактор с концевым кипящим слоем; б– циклон; 7– десорбер; 8 – лифт–реактор

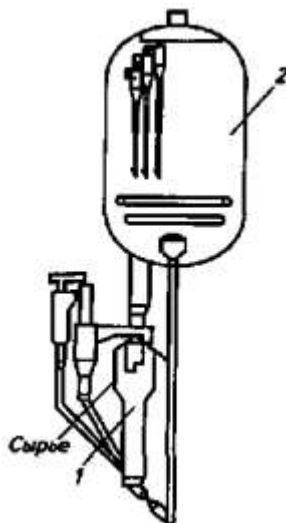


Рисунок А3 – Реакторно–регенераторный блок установки каталитического крекинга Millisecond (MSCC):

1 – миллисекундный реактор; 2 – регенератор

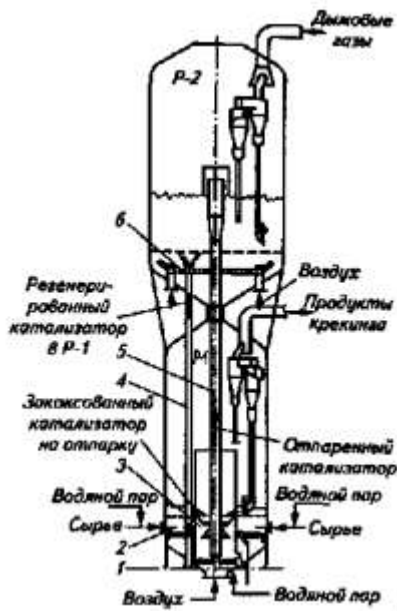


Рисунок А4 – Реакторно–регенераторный блок установки каталитического крекинга типа «Ortoflow» (P–1 реактор; P–2 – регенератор): 1– парораспределители; 2 – сырьевые форсунки; 3 – десорбер; ;4– напорный стояк; 5– транспортная линия; б– воздухораспределитель

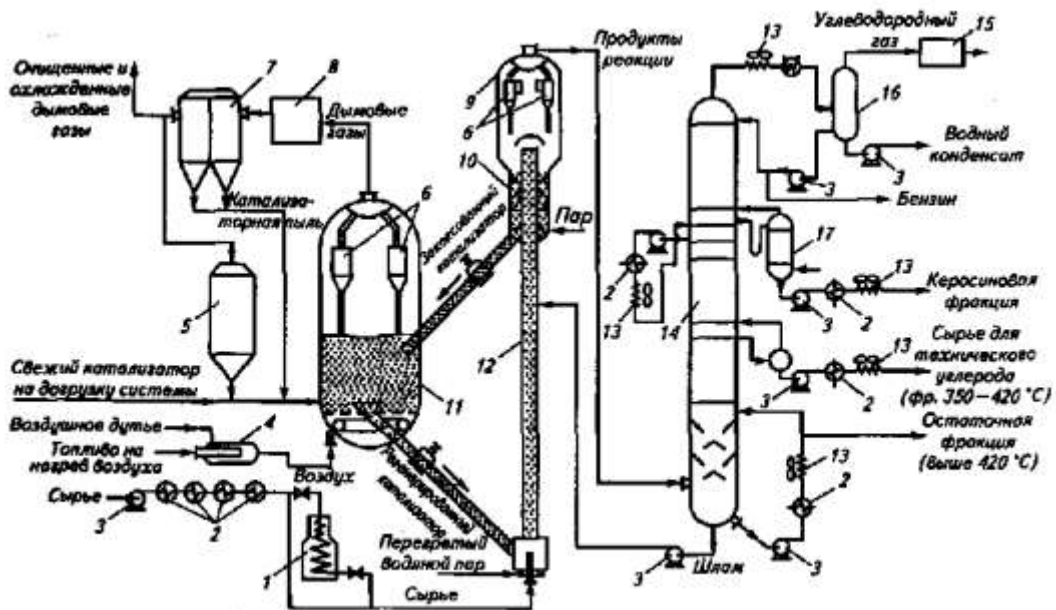


Рисунок А5 – Принципиальная схема установки каталитического крекинга с лифт–реактором на микросферическом цеолитсодержащем катализаторе: 1 – трубчатая печь; 2 – теплообменник; 3 – насос; 4 – подогреватель воздуха; 5 – бункер для катализатора; 6 – циклоны; 7 – электрофильтр; 8 – котел–утилизатор; 9 – сепарационная зона реактора; 10 – отпарная зона; 11 – регенератор с кипящим слоем; 12 – реактор сквозноточный; 13 – холодильник (АВО); 14 – ректификационная колонна; 15 – газовый блок; 16 – емкость; 17 – отпарная колонна

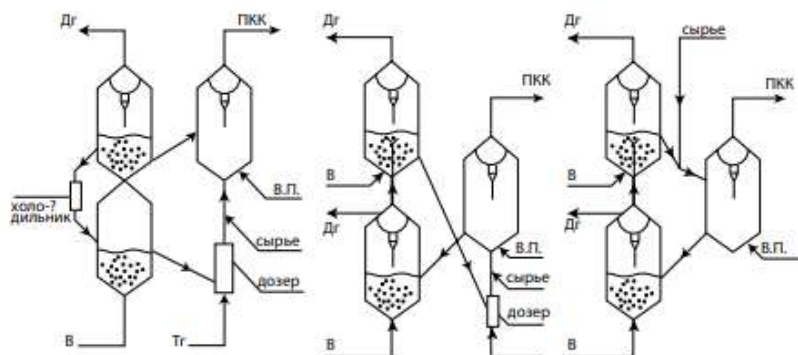


Рисунок А6 – Принципиальная схема реакторного блока установок каталитического крекинга с двухступенчатым регенератором [4]: а – RCC; б – R–2–R; в – ККМС

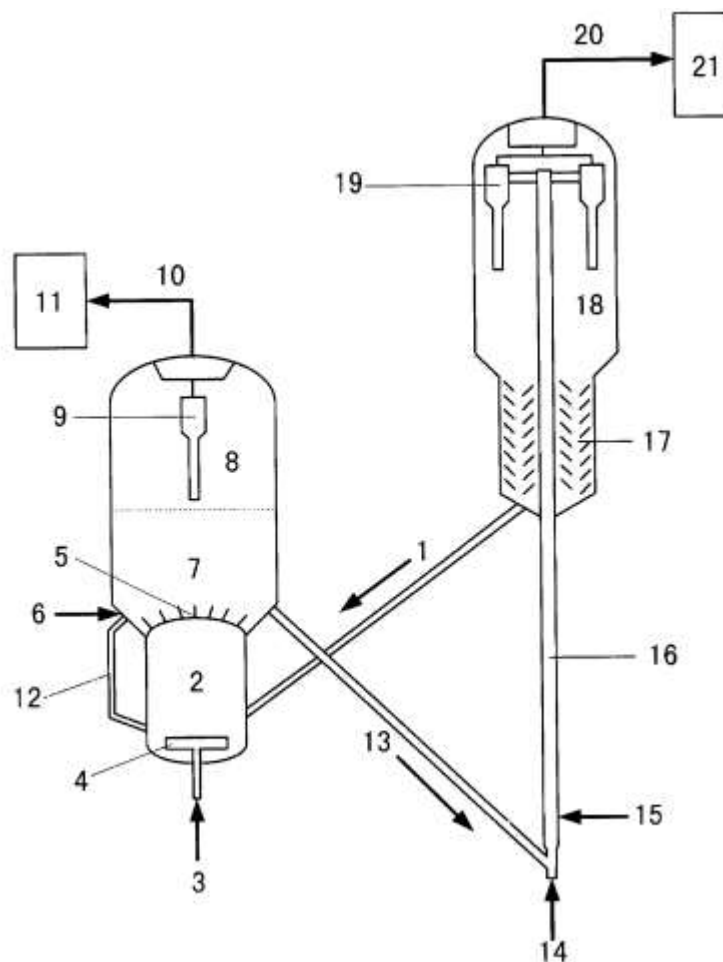


Рисунок А7 – Схема варианта исполнения реакторно–регенераторного блока с двухступенчатой регенерацией: 1, 12 – стоек отработанного катализатора; 2 – первый регенератор; 3, 6, 14, 15 – труба; 4, 5 – распределители; 7 – второй регенератор; 8 – узел разбавления; 9, 19 – циклонный сепаратор; 10, 20 – трубопровод; 11 – система утилизации энергии дымового газа; 13 – наклонная труба; 16 – основание лифт–реактора; 17 – стриппер; 18 – разделитель

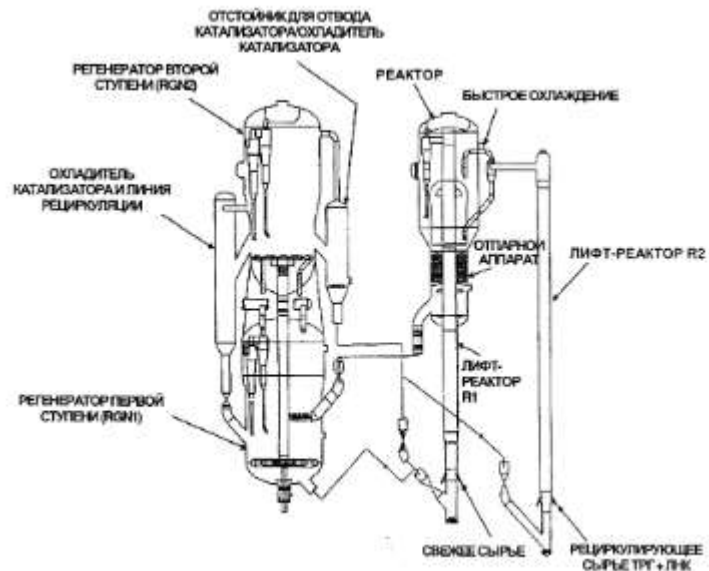


Рисунок А8 – Технология КК с двумя лифт–реакторами и двухступенчатой регенерацией