Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи



Антонов Артем Викторович

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА ЗА СЧЕТ ОПТИМИЗАЦИИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО И ТЕПЛОВОГО РЕЖИМА РАБОТЫ АППАРАТА

2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Назарова Галина Юрьевна

Томск – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4
1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА 10
1.1 Современные технологии каталитического крекинга в России и их промышленная реализация 11
1.2 Состояние технологии каталитического крекинга в России в рамках программы модернизации НПЗ 20
1.3 Характеристика сырья, особенности переработки различного типа сырья 26
1.4 Основные типы современных промышленных катализаторов каталитического крекинга 35
1.4.1 Требования к катализаторам в условиях переработки тяжелых нефтяных остатков 44
1.5 Подходы к моделированию процесса регенерации в реакторе со стационарным и кипящим слоем катализатора 54
1.5.1 Кинетико-термодинамическое моделирование процесса регенерации 64
1.5.2 Моделирование гидродинамики регенератора каталитического крекинга 72
Выводы по главе 1 81
2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 84
2.1 Характеристика объекта исследования 84
2.2 Мониторинг работы промышленной установки каталитического крекинга 85
2.3 Термический анализ закоксованного и регенерированного катализатора 97
Выводы по главе 2 100
3. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА В ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА 101
3.1 Исходные данные для исследования 101
3.2 Расчет материального и теплового балансов процесса регенерации 102
3.3 Разработка алгоритма расчета гидродинамики процесса регенерации с кипящем слоем катализатора 108
3.3.1 Характеристика частиц катализатора 108
3.3.2 Определение диапазона существования псевдоожижения 111
3.3.3 Определение гидродинамического режима движения реакционной смеси в регенераторе 117
3.3.4 Расчет характеристик кипящего слоя в зависимости от рабочих параметров 121
3.3.5 Определение коэффициента диффузии и массообмена 131
3.4 Расчет показателей работы циклонов регенератора каталитического крекинга 134
3.4.1 Расчет степени очистки газокатализаторного потока в циклонах регенератора 138
3.4.2 Расчет массы катализатора, уносимой с дымовым газом из регенератора 140
3.4.3 Расчет перепада давления в циклонах регенератора 143
3.5 Разработка двухфазной пузырьковой модели реактора с псевдоожиженным слоем катализатора 146

3.5.1 Определение структуры кокса, осажденного на катализаторе 146
3.5.2 Разработка реакционной схемы процесса окислительной регенерации катализатора крекинга 148
3.5.3 Разработка уравнений материального и теплового баланса двухфазной модели реактора с кипящим слоем катализатора 150
Выводы по главе 3 152
4. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ РЕГЕНЕРАТОРА ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА 154
4.1 Прогнозные расчеты по влиянию основных управляющих параметров и характеристик катализатора процесса на показатели регенерации 154
4.1.1 Влияние расхода воздуха на содержание остаточного кокса и температуру регенерации 154
4.1.2 Влияние кратности циркуляции на состав дымовых газов и температуру регенерации 156
4.1.3 Влияние массовой доли кокса на входе в аппарат на содержание остаточного кокса, температуру регенерации и состав дымовых газов 158
4.1.4 Влияние структурных характеристик катализатора на характеристики кипящего слоя в регенераторе 160
4.2 Разработка рекомендаций по оптимизации параметров технологического режима процесса каталитического крекинга при переработке сырья различного состава 162
Выводы по главе 4 177
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 180
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ 183
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 186
ПРИЛОЖЕНИЕ А – Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 203
ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Акт апробации ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» 204

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Каталитический крекинг является одним из основных процессов глубокой переработки нефти, обеспечивающих получение высокооктановых компонентов бензина и непредельных углеводородных газов. В условиях расширения ресурсов сырья сторонними потоками НПЗ, среди которых могут быть остаток гидрокрекинга, масляные дистилляты, экстракты селективной очистки масел, деасфальтизаты, значительно изменяются состав сырья, его коксуемость и, соответственно, условия эксплуатации реакторно-регенераторного блока. В процессе каталитического крекинга происходит накопление коксовых отложений на поверхности катализатора, вследствие чего снижается его активность. Восстановление активности осуществляется в регенераторе путем окисления кокса кислородом воздуха. При этом выделяющаяся теплота используется для нагрева циркулирующего катализатора и поддержания теплового баланса установки. Поэтому увеличение количества кокса, образующегося на катализаторе, сопровождается повышением тепловой нагрузки на регенератор и требует соответствующего изменения режима регенерации с обеспечением необходимой степени окисления и соблюдения допустимых температурных условий работы аппаратов.

Вместе с тем эффективность регенерации определяется как скоростью протекания реакций окисления кокса, так и гидродинамическими условиями в псевдоожиженном слое регенератора, а также характеристиками катализатора и составом сырья. Увеличение расхода воздуха и изменение качества сырья сопровождаются изменением температурных и гидродинамических параметров в регенераторе, что влияет на количество твердой фазы, поступающей с дымовыми газами в циклоны, и условия ее разделения или выноса из системы.

В связи с этим актуальность работы обусловлена необходимостью разработки математической модели окислительной регенерации катализатора, основанной на учете кинетических закономерностей окисления кокса и гидродинамики псевдоожиженного слоя и текстурных свойств катализатора. При этом математическое описание должно учитывать конструктивные особенности аппарата, условия распределения воздуха и работы циклонных устройств. Этот учет позволит исследовать влияние технологических параметров на степень регенерации катализатора, температурный режим работы аппарата и величину уноса катализатора из системы и обеспечит повышение эффективности работы реакторно-регенераторного блока за счет увеличения выхода топливных фракций путем оптимизации температурного и гидродинамического режима работы аппаратов. Работа выполнена в рамках проекта Национального исследовательского Томского политехнического университета «Передовые инженерные школы» по соглашению Минобрнауки России № 075-15-2022-1146 от 07.07.2022 (ПИШ-НИР-2022-002, ПИШ-НИР-2024-002).

Объектом исследования является промышленный процесс окислительной регенерации катализатора каталитического крекинга, протекающий в регенераторе с псевдоожиженным слоем микросферического цеолитсодержащего катализатора.

Предметом исследования являются кинетические, тепловые и гидродинамические закономерности промышленного процесса окислительной регенерации катализатора каталитического крекинга.

Степень разработанности темы

Исследования процессов дезактивации и регенерации катализаторов каталитического крекинга и гидродинамики в кипящем слое ведутся на протяжении нескольких десятилетий и основаны на фундаментальных работах в области многофазных реакторных систем. Основополагающими в этой области стали работы В. Викмана, Г. Фромента, а также Д. Кунии и О. Левеншпиля, в которых рассмотрены закономерности коксообразования и движения газовой и твердой фаз, тепло- и массообмена и распределения времени пребывания частиц в реакторе. Особое внимание вопросам кинетики окислительной регенерации катализатора, дезактивации при коксообразовании, тепловых режимов регенератора и повышения эффективности процесса уделяется в современных российских исследованиях. Эти аспекты детально рассматриваются в работах И. М. Губайдуллина, А. Н. Загоруйко, С. И. Решетникова и других отечественных ученых, ведущих разработки в области моделирования и интенсификации процессов регенерации катализаторов; моделирование промышленных установок каталитического крекинга развивается в рамках научной школы Национального исследовательского Томского политехнического университета, исследования которой ориентированы на изучение кинетических и гидродинамических закономерностей в реакционном узле с восходящим потоком микросферического цеолитсодержащего катализатора. Учитывая особенности реакционной зоны аппаратов и характеристик используемых катализаторов, включая их различия в текстурных свойствах и гранулометрическом составе, недостаточно изученными являются кинетические, тепловые и гидродинамические закономерности процессов регенерации катализатора в кипящем слое с учетом разделения газокатализаторного потока в циклонных устройствах. Это ограничивает возможность точного прогноза параметров, влияющих на эффективность регенерации, включая унос катализатора, остаточное содержание кокса на катализаторе, а также устойчивость циркуляции твердой фазы.

Таким образом, сохраняется необходимость в создании новых моделей, способных описывать сопряженные тепловые и гидродинамические процессы в промышленных аппаратах с учетом движения газовой и твердой фаз, характеристик катализатора, конструкции регенератора и работы циклонных устройств, что позволит повысить эффективность производства топливных фракций и нефтехимических газов.

Целью диссертационной работы является повышение эффективности технологии каталитического крекинга за счет увеличения производства бензиновой фракции и углеводородных газов путем оптимизации теплового и гидродинамического режимов работы аппаратов реакторно-регенераторного блока в условиях расширения ресурсов сырья с применением математической модели.

Для достижения поставленной цели в данном исследовании необходимо решить следующие **задачи**:

1. Провести расчетно-аналитическое исследование промышленного процесса окислительной регенерации катализаторов крекинга, особенностей движения газовой и твердой фаз в псевдоожиженном слое, а также выявить закономерности влияния состава сырья на технологические параметры процесса регенерации.

2. Разработать математическую модель, описывающую кинетические, тепловые и гидродинамические процессы в регенераторе установки каталитического крекинга, с учетом движения газовой и твердой фаз, уноса катализатора и влияния конструктивных элементов, включая геометрию воздухораспределительной решетки и циклонные устройства; установить кинетические параметры реакций окисления кокса и выполнить верификацию модели по данным промышленной эксплуатации.

3. Установить закономерности влияния состава сырья и технологических параметров на температурный режим, степень выжига кокса и движение фаз в регенераторе и провести прогнозные расчеты показателей процесса каталитического крекинга при изменении технологического режима работы регенератора и характеристик катализатора.

4. Установить влияние конструктивных параметров аппарата и циклонных устройств на унос твердой фазы при изменении характеристик катализатора и определить границы области устойчивых гидродинамических режимов работы регенератора.

5. Разработать рекомендации по оптимизации теплового и гидродинамического режимов регенератора для обеспечения стабильной работы установки при переработке высокосмолистого смесевого сырья, повышения степени регенерации катализатора, увеличения загрузки установки и выхода целевых топливных фракций.

Научная новизна

1. Впервые установлено, что константа скорости реакции окисления кокса на катализаторе крекинга с образованием диоксида углерода превышает константу скорости образования монооксида углерода в 11 раз ($2{,}00 \cdot 10^{-2}$, $1{,}83 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$), при этом с увеличением молярной концентрации кислорода в эмульсионной фазе кипящего слоя катализатора с 4,245 до 6,488 моль/$м^3$, скорости реакций возрастают в 1,5 раза, что способствует снижению содержания остаточного кокса с 0,124 до 0,012 масс. % и увеличивает эффективность регенерации с 80,3 до 96,4 %. Установленные кинетические закономерности процесса регенерации микросферического цеолитсодержащего катализатора крекинга лежат в основе математической модели, пригодной для прогнозирования степени регенерации и характеристик кипящего слоя как функции режимных и конструктивных параметров аппарата.

2. Впервые выполнено моделирование сопряженных процессов, протекающих в регенераторе и циклонных устройствах установки каталитического крекинга. Установлено, что увеличение доли мелкодисперсной фракции катализатора с размером частиц менее 15 мкм в диапазоне дисперсного состава 5–100 мкм приводит к снижению степени очистки в циклонах первой ступени на 20

%. Установлено, что высота кипящего слоя увеличивается с 9,84 до 11,89 м при увеличении расхода воздуха до 220 000 нм^3/ч и не нарушает стабильность кипящего слоя для среднего размера частиц катализатора 80 мкм.

3. Установлено, что вовлечение в переработку нефтяного сырья, содержащего 6,8 масс. % высокосмолистых компонентов при поддержании кратности циркуляции катализатора 5,5 т кат./т сырья, температуры в регенераторе 677 °С и расхода воздуха 200 000 нм^3/ч обеспечивает увеличение выхода бензина с октановым числом 94 пункта на 226,8 тыс. т/год и легких олефинов на 20,3 тыс. т/год.

Теоретическая значимость работы заключается в расширении представлений о кинетических, тепловых и гидродинамических закономерностях, определяющих эффективность окислительной регенерации катализаторов в промышленных аппаратах технологии каталитического крекинга. Разработанная модель позволяет описывать движение газовой и твердой фаз, унос катализатора и температурные режимы с учетом конструктивных особенностей аппарата, включая работу циклонных устройств. Особенностью предложенного подхода является возможность комплексного анализа сопряженных процессов циркуляции, теплообмена и фазового взаимодействия при различных режимах работы реактора и регенератора, характеристик катализатора и типах сырья.

Полученные результаты формируют основу для дальнейшего развития методов математического моделирования процессов в аппаратах с псевдоожиженным слоем и могут быть использованы для теоретической оценки эффективности и устойчивости режимов в реакторно-регенераторных системах.

Практическая значимость работы состоит в том, что разработанная математическая модель и полученные на ее основе закономерности могут быть непосредственно использованы при эксплуатации, оптимизации и модернизации регенераторов установок каталитического крекинга на нефтеперерабатывающих предприятиях. Предложенные рекомендации обеспечивают при дозагрузке установки с 76 до 100 % проектной мощности прирост выхода бензина на 226,8 тыс. т/год за счет поддержания оптимального теплового и гидродинамического режима работы аппаратов при вовлечении в переработку смесевых потоков сырья. Применение разработанного подхода обеспечивает повышение стабильности и эффективности работы установки, снижение массовой доли уноса катализатора до $2{,}83 \cdot 10^{-6}$ масс. % в оптимальном режиме и повышение ресурса катализатора. Эффективное восстановление активности катализатора и стабилизация работы реакторно-регенераторного блока обеспечиваются при температуре регенерации 677 °С и высоте псевдоожиженного слоя 11,4 м при переработке высокосмолистого (6,8 масс. %) смесевого сырья, содержащего кубовый остаток гидрокрекинга, масляный погон и вакуумный дистиллят.

Зарегистрирована программа для ЭВМ № RU2024692261, которая предназначена для расчета показателей работы реакторно-регенераторного блока процесса каталитического крекинга с заданием конфигурации, технологических параметров, параметров катализатора и модели. Разработанный модуль установки каталитического крекинга с блоком регенерации катализатора реализован в

программном комплексе PROGRESS в рамках выполнения проекта по созданию импортозамещающей системы технологического моделирования процессов и аппаратов технологий переработки нефти Национального исследовательского Томского политехнического университета «Передовые инженерные школы», согласно соглашению Минобрнауки России № 075-15-2022-1146 от 07.07.2022 (ПИШ-НИР-2022-002, ПИШ-НИР-2024-002). Разработанные математические алгоритмы и модель используются в учебном процессе студентами и аспирантами, обучающимися по направлению «Химическая технология» в Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

Методология и методы диссертационного исследования

Методологической основой исследования являются системный подход к анализу промышленного объекта и метод математического моделирования, основанный на фундаментальных законах сохранения массы и энергии. Полученные в исследовании результаты базируются на данных по эксплуатации промышленной установки каталитического крекинга и регулярных данных заводской лаборатории, полученным по стандартным методам и системы технологического мониторинга предприятия (технологические режимные параметры, показатели качества сырья и продуктов процесса, содержание углерода на закоксованном и регенерированном катализаторах, состав дымовых газов регенерации и др.). Для исследования катализатора и состава сырья использованы методы термического анализа и хроматографии, программная реализация выполнена на языке программирования Python с использованием стандартных библиотек научного и инженерного анализа SciPy для решения систем дифференциальных уравнений материального и теплового баланса. Модель использована для анализа влияния технологических и конструктивных параметров на распределение температуры и режим циркуляции в регенераторе с учетом изменения характеристик катализатора. Полученные расчетные результаты сопоставлены с промышленными данными по остаточному содержанию кокса на катализаторе и составу дымовых газов, что подтверждает применимость модели к реальным условиям эксплуатации.

Положения, выносимые на защиту

1. Математическая модель, объединяющая кинетические и гидродинамические закономерности окислительной регенерации катализатора в псевдоожиженном слое, тепломассообмен и разделение газокатализаторного потока в циклонных устройствах, позволяет определять степень регенерации катализатора в зависимости от режимных и конструктивных параметров.
2. Условия стабилизации кипящего слоя в процессе окислительной регенерации при переработке сырья с содержанием смол до 6,8 масс. %, определяемые совместным влиянием расхода воздуха, гранулометрического состава катализатора и допустимой скорости газокатализаторного потока на входе в циклоны.
3. Вовлечение в переработку остатка гидрокрекинга, масляного погона и остатков масляного производства с содержанием смол от 0,1 до 11,3 масс. % и оптимизация технологических параметров работы лифт-реактора и регенератора

каталитического крекинга обеспечивают прирост выхода бензина и легких олефинов до 226,8 и 20,3 тыс. т/год при поддержании высокой степени регенерации.

Личный вклад состоит в разработке математической модели регенератора установки каталитического крекинга, включающей описание гидродинамических, тепловых и кинетических процессов, и ее программной реализации. Автором самостоятельно проведены расчеты, исследовано влияние режимных и конструктивных параметров, а также физико-химических свойств сырья на эффективность регенерации, выполнено сопоставление расчетных результатов с данными промышленной эксплуатации. По результатам расчетов предложены рекомендации по оптимизации теплового и гидродинамического режимов работы регенератора, обеспечивающие повышение степени регенерации катализатора при соблюдении ограничений по уносу твердой фазы и температурному режиму. Результаты исследований являются оригинальными и получены соискателем лично или при его непосредственном участии.

Апробация работы

Результаты исследований представлены и обсуждены на XII Международной конференции «Газохимия. Нефтехимия. Возможности зеленого будущего» (Омск, 2021 г.), XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулева и Н. М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2022 г.), XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулева и Н. М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке», посвященной 85-летию со дня рождения профессора А. В. Кравцова (Томск, 2023 г.), XXV Международной конференции по химическим реакторам «ХимРеактор-25» (Тюмень, 2023 г.), XXV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2024 г.), XXVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2025 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 20 научных работ, в том числе 6 статей в международных журналах, индексируемых базами Scopus и Web of Science; 4 статьи в российских рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК; 10 работ в сборниках материалов всероссийских и международных научных конференций. Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, основных выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 204 страницах машинописного текста, содержит 47 рисунков, 28 таблиц; список литературы включает 146 наименований.

1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Каталитический крекинг относится к основным процессам глубокой переработки нефти и применяется для превращения тяжелых углеводородных фракций в компоненты моторных топлив и сырье для нефтехимического синтеза [1]. При вовлечении в переработку сырья с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых соединений интенсивность коксообразования на поверхности катализатора возрастает, что увеличивает нагрузку на регенератор и усложняет поддержание требуемого режима восстановления каталитической активности [2].

Современные требования к процессу каталитического крекинга связаны не только с увеличением выхода целевых продуктов, но и с ограничением потерь катализатора и поддержанием устойчивого теплового состояния реакторно-регенераторного блока. Решение этой задачи предполагает совершенствование состава катализаторов, конструкции аппаратов, организации циркуляции твердой фазы и технологических режимов работы установки [3, 4]. Особенно чувствительной к изменению этих параметров становится переработка тяжелого сырья, при которой усложняются условия взаимодействия газа и катализатора, изменяется структура дисперсного потока и возрастает влияние гидродинамики на интенсивность тепло- и массообмена [5].

Реактор и регенератор образуют единый технологический и тепловой контур, в котором теплота, выделяющаяся при окислении коксовых отложений, переносится с циркулирующим катализатором в реакционную зону и используется для протекания эндотермических превращений углеводородного сырья. По этой причине состояние регенератора непосредственно связано с тепловым балансом всей системы. Глубина выжига кокса, температура катализатора и характер его циркуляции при этом определяются составом коксовых отложений, свойствами катализатора, подачей и распределением воздуха, гидродинамикой псевдоожиженного слоя и эффективностью газотвердого разделения [6, 7].

Тепловой и гидродинамический режимы регенератора находятся в тесной взаимосвязи. Изменение расхода воздуха влияет не только на концентрацию

кислорода и скорость окисления кокса, но и на структуру псевдоожиженного слоя, интенсивность уноса частиц и нагрузку на циклонные устройства. Одновременно изменение циркуляции катализатора отражается на переносе теплоты между реактором и регенератором, поэтому раздельное рассмотрение этих процессов не позволяет в полной мере описать поведение промышленной реакторно-регенераторной системы.

В связи с этим развитие расчетных методов анализа каталитического крекинга все в большей степени ориентировано на совместное описание кинетических, тепловых и гидродинамических закономерностей, определяющих работу регенератора [8, 9]. Для применения к промышленному аппарату математическая модель должна учитывать фактические условия эксплуатации, геометрию регенератора, характеристики катализатора, параметры псевдоожиженного слоя и работу циклонных устройств, влияющих на сепарацию и возврат твердой фазы [10].

Дальнейшее рассмотрение целесообразно проводить применительно к действующим промышленным установкам каталитического крекинга. Анализ используемых технологических схем, характеристик катализаторов, режимов регенерации и конструктивного исполнения реакторно-регенераторных блоков позволяет определить особенности применяемых инженерных решений и существующие ограничения при переработке тяжелого нефтяного сырья.

1.1 Современные технологии каталитического крекинга в России и их промышленная реализация

Современное развитие нефтепереработки в России связано не только с увеличением глубины переработки нефти, но и с необходимостью адаптации действующих производственных мощностей к изменению состава и качества сырья. На этом фоне сохраняется интерес к модернизации установок каталитического крекинга, включая реконструкцию эксплуатируемых объектов и внедрение технологических решений, рассчитанных на переработку более тяжелых нефтяных фракций [11, 12]. По состоянию на 2025 год установки каталитического

крекинга эксплуатируются на большинстве крупных российских нефтеперерабатывающих предприятий, а их суммарная мощность составляет около 24 млн т сырья в год [13]. Процесс ориентирован прежде всего на переработку вакуумных дистиллятов и тяжелых нефтяных фракций с получением высокооктановых компонентов бензина и углеводородного сырья для нефтехимии.

К числу крупнейших объектов относится Нижегородский НПЗ ПАО «ЛУКОЙЛ» – ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», установленная мощность которого составляет 17 млн т сырья в год. На предприятии эксплуатируются два комплекса каталитического крекинга. Комплекс КК-1, введенный в эксплуатацию в декабре 2010 г., объединяет установки гидроочистки вакуумного газойля и каталитического крекинга с блоком концентрирования пропилена; мощность секции каталитического крекинга составляет 2 млн т сырья в год при производстве бензиновых компонентов до 1,4 млн т/год. Комплекс КК-2, включающий блок гидроочистки бензина, введен в эксплуатацию в 2015 г. и обеспечивает производство до 1,2 млн т бензинов в год [14].

Другой промышленный пример – комплекс каталитического крекинга ООО «Газпром нефтехим Салават», созданный с применением технологий Shell Global Solutions для FCC-процесса и Axens Prime G для гидроочистки бензина. Реакторно-регенераторный блок оснащен системой DeNOx, предназначенной для снижения содержания оксидов азота в дымовых газах регенерации, а технологическая схема комплекса рассчитана на переработку предварительно гидроочищенного сырья [16]. После ввода комплекса в эксплуатацию в декабре 2021 г. выход светлых нефтепродуктов на предприятии увеличился с 76,1 до 79,1 %, глубина переработки нефтяного сырья по итогам 2022 года достигла 89 %, а потребление метил-трет-бутилового эфира сократилось в 2,5 раза [17].

Отдельного рассмотрения заслуживает установка каталитического крекинга АО «ТАИФ-НК» в Нижнекамске, реализованная на основе отечественных инженерных решений. Установка разработана ОАО «ВНИИ НП» и ОАО «ВНИПИнефть» по заданию ОАО «ТАИФ» и введена в эксплуатацию в 2006 г. Проектом предусмотрена переработка сернистых вакуумных дистиллятов с

содержанием серы 2,2–2,5 масс. % и температурными пределами выкипания 320–550 °С без предварительной гидроочистки сырья. Отказ от гидроочистки позволил исключить технологическую секцию и снизить капитальные затраты на строительство установки. Производительность установки составляет 880 тыс. т сырья в год, выход бензинового дистиллята 48,5–49,0 масс. % [18, 19]. Для снижения содержания серы предусмотрено разделение бензиновой фракции на легкую и тяжелую с их последующей раздельной обработкой. Применение такой схемы обеспечивает получение бензина с содержанием серы менее 50 мг/кг и октановым числом 90 по исследовательскому методу.

В конструкции регенератора используется усовершенствованное воздухораспределительное устройство с внешней футеровкой. Очистка дымовых газов от катализаторной пыли осуществляется в двухступенчатых циклонах регенератора с последующей доочисткой в циклонах третьей ступени [19]. Реактор и регенератор размещены примерно на одном уровне, что облегчает поддержание необходимого перепада давления между аппаратами и циркуляцию катализатора. При этом технологическая схема позволяет перерабатывать сернистое вакуумное сырье без отдельной секции гидроочистки.

В России наряду с модернизацией действующих установок каталитического крекинга проводилось внедрение зарубежных технологий и разработка отечественных технологических схем. Однако значительная часть производственных мощностей по-прежнему представлена установками, спроектированными и введенными в эксплуатацию в советский период.

К таким установкам относится комбинированная установка КТ-1/1, предназначенная для переработки мазутов, вакуумного газойля и других видов тяжелого нефтяного сырья [20]. В ее первоначальной схеме процесс каталитического крекинга осуществляется в реакторе с восходящим движением газокатализаторного потока, а регенерация катализатора проводится в одну ступень в псевдоожиженном слое. Для отделения частиц катализатора от газа предусмотрена система очистки. Тепловой баланс реакторно-регенераторного блока поддерживается за счет циркуляции нагретого катализатора между

аппаратами. Для регулирования температурного режима и отвода избыточной теплоты используется вспомогательное теплообменное оборудование [21].

Базовым исполнением рассматриваемой схемы стала комбинированная установка глубокой переработки мазута КТ-1. Первая установка данного типа была введена в эксплуатацию в 1983 г. по проекту института «Грозгипронефтехим». Установка объединяет секции вакуумной перегонки мазута, гидроочистки вакуумного газойля, каталитического крекинга, абсорбции и газофракционирования, а также утилизации тепла дымовых газов; в основу реакторного блока секции каталитического крекинга принята схема установок типа Г-43-107 с прямоточным лифт-реактором и псевдоожиженным слоем микросферического катализатора, сырьем секции служит гидроочищенный вакуумный дистиллят [20].

На Омском НПЗ ПАО «Газпром нефть» эксплуатируется установка модификации КТ-1/1 с проектной производительностью секции каталитического крекинга 2,4 млн т в год по сырью [21]. Указанный уровень достигнут по результатам реконструкции, включавшей монтаж двух дополнительных реакторов секции гидроочистки, замену регенератора и купола, а также внутренних устройств реактора секции каталитического крекинга [15]. В 2019 г. на той же установке выполнена оптимизация технологии пуска реакторного блока секций 200/300 и полная замена систем автоматизации с объединением программ управления и противоаварийной защиты на единой платформе [22]. Установки каталитического крекинга типа Г-43-107 продолжают эксплуатироваться и на Московском НПЗ. Вместе с тем возможности модернизации установок КТ-1/1 во многом определяются конструктивными решениями, заложенными при их первоначальном проектировании. Такие установки создавались преимущественно для переработки гидроочищенных газойлевых фракций, поэтому переход к более тяжелому и нестабильному по составу сырью, включая деасфальтизаты и высокоароматизированные фракции, сопровождается дополнительной нагрузкой на реакторно-регенераторную систему.

Основные ограничения связаны с работой регенератора. При одноступенчатой регенерации отсутствие разделения зон выжига кокса затрудняет поддержание температуры при изменении состава сырья, количества образующегося кокса и теплоты его сгорания. С увеличением расхода дымовых газов и содержания мелких частиц катализатора возрастает нагрузка на циклоны, что может приводить к снижению эффективности отделения твердой фазы и увеличению ее уноса. Модернизация таких установок осложняется из-за недостатка свободного места для размещения оборудования, затрудняющим размещение дополнительных устройств для использования избыточной теплоты и реконструкцию реакторно-регенераторного блока.

Примером является комбинированная установка Г-43-107М/1 ОАО «Башнефтехим», введенная в эксплуатацию в 1995 г. В процессе ее эксплуатации были выявлены повреждения форсунок подачи сырья и элементов парораспределительной системы отпарной зоны реактора. В регенераторе наблюдались дефекты воздухораспределительного устройства и сопел критической скорости системы внешнего пылеулавливания. До проведения реконструкции продолжительность межремонтного интервала установки составляла около одного года, а выход бензиновой фракции не превышал 51 масс. %. После модернизации межремонтный период увеличился до двух лет, при этом выход бензина достиг 52–53 масс. % [23].

При реконструкции значительные изменения были внесены в конструкцию воздухораспределительного устройства регенератора. В процессе эксплуатации трубчатого распределителя наблюдались образование трещин и эрозионный износ труб и ниппелей, в отдельных случаях приводившие к их разрушению. Для устранения указанных недостатков увеличили диаметр распределительных труб и усилили места их соединения с коллекторами. Кроме того, распределительные трубы защитили внешней футеровкой толщиной 25 мм, устойчивой к эрозии. Патрубки выполнили по аналогии с элементами парораспределительной системы и направили вниз под углом 45° (рисунок 1.1). После изменения конструкции воздух стал распределяться по псевдоожиженному слою более равномерно, а остаточное

содержание кокса на регенерированном катализаторе снизилось до значения менее 0,05 масс. % [23].

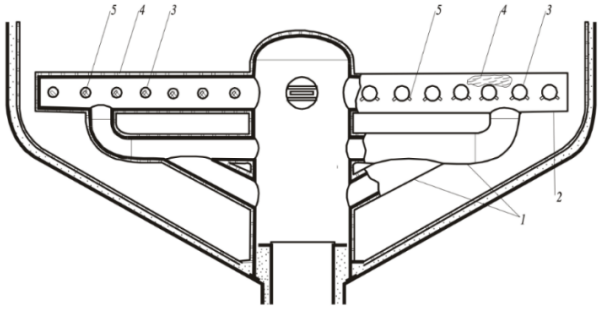


Рисунок 1.1 – Улучшенная конструкция воздухораспределительной решетки: 1 – Впускной патрубок, 2 – Распределительный патрубок, 3 – Нагнетательный патрубок; 4 – Эрозионностойкая футеровка, 5 – Ниппель

Проводимая модернизация регенераторов способствует не только повышению эффективности текущих технологических процессов, но и создает задел для дальнейшего развития установок каталитического крекинга в условиях ужесточения требований к качеству переработки сырья и энергоэффективности производства.

Наряду с модернизацией действующих установок развитие технологий каталитического крекинга идет по пути специализации процесса под тип перерабатываемого сырья и целевую продукцию. Технология FCC (Fluid Catalytic Cracking) реализует конверсию вакуумных дистиллятов в циркулирующем псевдоожиженном слое катализатора при температуре 500–550 °C; выход кокса составляет около 5 масс. % на сырье, регенерация проводится в одном аппарате [24, 26]. Технология RFCC (Residue Fluid Catalytic Cracking) предназначена для переработки остаточного сырья с коксуемостью по Конрадсону свыше 4 масс. % и повышенным содержанием никеля и ванадия; выход кокса при этом превышает 10 масс. % на сырье, что обусловливает повышение температуры в регенераторе и применение двухступенчатых регенераторов либо регенераторов с камерой полного дожига монооксида углерода, а также использование пассиваторов

металлов на основе соединений сурьмы, висмута, бора и редкоземельных элементов [24, 25].

Технология DCC (Deep Catalytic Cracking), разработанная на основе FCC, ориентирована на увеличение выхода легких олефинов и отличается использованием дополнительной реакционной зоны с псевдоожиженным слоем, расположенной после лифт-реактора. Процесс ведется при температуре до 570 °C, что сопровождается более интенсивным коксообразованием и, соответственно, требует повышения температуры регенерации для поддержания теплового баланса реакторно-регенераторной системы [26].

Одним из современных примеров промышленной реализации каталитического крекинга в России является установка переработки остаточного сырья по технологии RFCC на комплексе ТАНЕКО, введенная в эксплуатацию 26 мая 2021 г. [27]. Ее проектная мощность составляет 1,1 млн т сырья в год; строительство велось с 2017 г., лицензиаром технологии выступила компания Axens, при этом 95 % оборудования и материалов были произведены в России. В качестве сырья используются тяжелый газойль коксования и остаток гидрокрекинга [28]. Ввод установки позволил увеличить производство автомобильных бензинов на 545 тыс. т/год, а также организовать выпуск пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций [27, 28].

В установках, выполненных по технологии Axens, реакторно-регенераторный блок включает лифт-реактор и две ступени регенерации, связанные линией перетока катализатора. Разделение регенерации на две ступени связано с необходимостью ограничения деалюминирования цеолита под действием водяного пара при высоких температурах. На первой ступени при 650–730 °C преимущественно окисляется водород, входящий в состав коксовых отложений, с образованием водяного пара. На второй ступени температуру повышают до 740–800 °C, при этом содержание водяного пара снижается, что позволяет продолжить выжиг кокса. Температура в лифт-реакторе составляет 500–550 °C, размер частиц катализатора – 40–80 мкм [29].

Работа регенераторов с псевдоожиженным слоем имеет определенные технологические ограничения. Повышение температуры выше 650–670 °С не всегда сопровождается увеличением скорости выжига кокса. Это связано с переходом процесса из кинетической области в область, где скорость окисления ограничивается диффузией кислорода внутри частиц катализатора. Поэтому дальнейшее увеличение скорости выжига кокса достигается преимущественно изменением расхода воздуха и парциального давления кислорода [30, 31]. При одноступенчатой регенерации и небольших скоростях газового потока ухудшается контакт газа с катализатором, в результате чего остаточное содержание кокса может достигать 0,2 масс. %.

Для современных технологических режимов требуется снижение этого показателя ниже 0,1 масс. %, а в ряде случаев – до уровня менее 0,05 масс. % [32].

Чрезмерное повышение температуры вызывает спекание катализатора с нарушением его пористой структуры и снижением активной поверхности, а при наличии свободного кислорода в дымовых газах над слоем катализатора возможно догорание монооксида углерода, сопровождающееся резким подъемом температуры, прогаром циклонов и снижением активности катализатора [30]. Образование катализаторной крошки и пыли вследствие истирания нарушает режимы псевдоожижения и пневмотранспорта и обусловливает потери катализатора: при удовлетворительной механической стабильности расход свежего катализатора не превышает 0,05–0,10 % от количества перерабатываемого сырья [30].

Научная база для решений в области катализаторов крекинга была заложена еще в советский период в Омске, где в настоящее время работает Центр новых химических технологий Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. Под руководством В. П. Доронина, О. В. Потапенко ведутся разработки цеолитсодержащих катализаторов крекинга различного состава, исследуется влияние состава катализатора на выход продуктов и коксообразование при переработке вакуумного газойля, в том числе в смеси с сырьем растительного происхождения [33].

Моделирование окислительной регенерации закоксованных катализаторов на уровне зерна и неподвижного слоя развивается в работах И. М. Губайдуллина, О. С. Язовцевой, А. Н. Загоруйко [34] и С.И. Решетникова, в которых исследуются кинетика выжига коксовых отложений, условия возникновения фронта горения и связанные с ним температурные забросы, способные приводить к необратимой порче катализатора.

Существенный вклад в технологическое развитие вносит предприятие «Газпромнефть–КС» в г. Омске, где организовано промышленное производство микросферических катализаторов крекинга на основе цеолитов типа Y с повышенной термостабильностью [35].

Производство микросферических катализаторов крекинга на основе ультрастабильного цеолита организовано также на предприятиях КНТ Групп в Стерлитамаке и Ишимбае.

Наряду с развитием программ импортозамещения на российских нефтеперерабатывающих предприятиях продолжается применение зарубежных катализаторов компаний Grace, Albemarle и BASF, первоначально ориентированных преимущественно на переработку более легкого сырья. При вовлечении тяжелых высокосернистых фракций, характерных для ряда российских НПЗ, возрастают требования к корректировке технологических режимов и организации работы реакторно-регенераторной системы. Одной из наиболее существенных эксплуатационных проблем остается унос твердой фазы из регенератора: при нарушении гидродинамики псевдоожиженного слоя часть катализатора захватывается восходящим газовым потоком и выводится из зоны регенерации до завершения окисления коксовых отложений. Это увеличивает потери катализатора и снижает полноту его регенерации [36].

Отдельным направлением совершенствования установок каталитического крекинга становится внедрение цифровых методов контроля и управления технологическим режимом.

На Московском НПЗ с 2016 г. внедряется система усовершенствованного управления технологическим процессом (СУУТП), которая, в отличие от

традиционных систем автоматизированного управления, учитывает совокупность взаимосвязанных параметров и на основе математической модели прогнозирует возникновение отклонений и риск опасных ситуаций, автоматически настраивая оптимальный режим работы оборудования. Перспективным направлением является создание цифровых двойников технологических установок – программных копий, моделирующих работу физического прототипа [37].

Таким образом, развитие каталитического крекинга в России происходит по пути интеграции инженерных и цифровых решений. Совершенствование регенераторов, адаптация технологии к тяжелому сырью, развитие отечественной катализаторной базы и применение математического моделирования создают основу для следующего этапа – модернизации НПЗ, реализуемой как на уровне отдельных установок, так и в рамках стратегических программ развития отрасли.

1.2 Состояние технологии каталитического крекинга в России в рамках программы модернизации НПЗ

Системная модернизация нефтеперерабатывающих мощностей в России началась в 2011 г. с заключения четырехсторонних соглашений между нефтяными компаниями, ФАС России, Ростехнадзором и Росстандартом; распоряжением Правительства РФ от 06.10.2011 № 1771-р был утвержден комплекс мер по государственному мониторингу их исполнения [38]. Соглашения закрепили обязательства по строительству и реконструкции более 100 установок вторичной переработки с привязкой к срокам ввода и составу продукции [39]. Заявленными целями были перевод выпуска моторных топлив на экологический класс 5, рост глубины переработки нефти и увеличение выхода светлых нефтепродуктов.

К настоящему времени основная часть мероприятий выполнена. По данным Минэнерго России, глубина переработки нефти к 2025 г. достигла 84,2 %, увеличившись на 13,7 п.п. относительно уровня 2011 г., выход светлых нефтепродуктов вырос почти на 10 п.п. и составил 65,8 % [40]. Существенно, что прирост этих показателей получен практически без увеличения объемов первичной переработки – отрасль развивалась не количественно, а за счет углубления

технологических схем. Динамика совокупного объема переработки нефти и средней глубины переработки на российских НПЗ приведена на рисунке 1.2 [41].

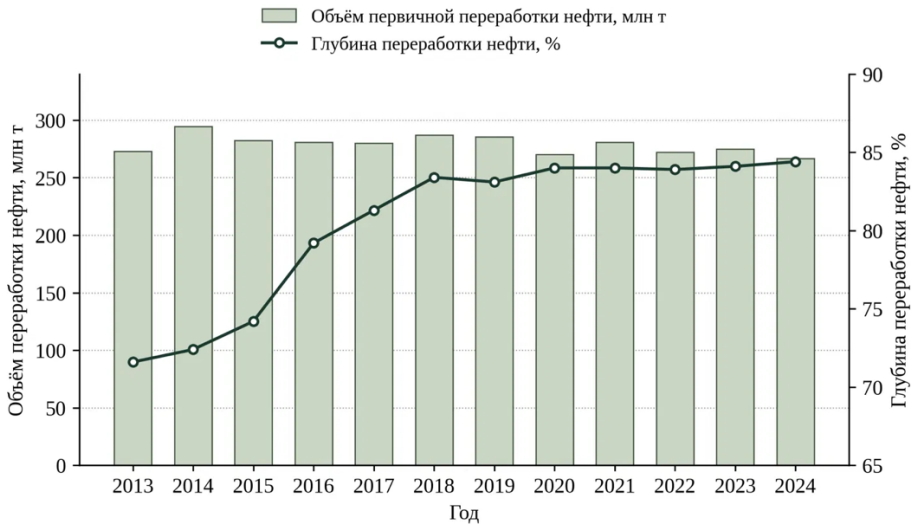


Рисунок 1.2 – Динамика первичной переработки нефти и глубины переработки нефти в Российской Федерации в 2013–2024 гг. (составлено по данным [41])

Структура капитальных вложений при этом оказалась смещена в сторону гидрогенизационных процессов, требующих высоких затрат, но обеспечивающих выпуск топлив с ультранизким содержанием серы [42]. Масштаб этого смещения виден по составу парка установок: в 2015 г. в России эксплуатировалось 9 установок гидрокрекинга суммарной мощностью около 20,5 млн т/год и 74 установки гидроочистки мощностью 102,7 млн т/год, причем мощности гидрокрекинга за последующие годы выросли более чем вдвое [43]. Каталитический крекинг развивался заметно медленнее: процесс реализован на 14 предприятиях, суммарная мощность установок составляет около 24 млн т/год [13], то есть менее десятой части от объема первичной переработки – существенно ниже, чем в странах с развитой нефтепереработкой. К этому добавляется возраст оборудования: из 38 действующих НПЗ 24 эксплуатируются более полувека [44], а большинство установок каталитического крекинга построено в 1970–1990-х гг.

Вместе с тем в структуре реализованных проектов присутствует ряд объектов, направленных на расширение мощностей каталитического крекинга. В

декабре 2021 г. на АО «Газпром нефтехим Салават» введен в эксплуатацию комплекс каталитического крекинга в псевдоожиженном слое мощностью 1,095 млн т вакуумного газойля в год; комплекс заменил две установки постройки 1950-х гг., втрое превзойдя их по производительности [45]. На Пермском НПЗ ПАО «ЛУКОЙЛ» реализует проект комплекса каталитического крекинга мощностью 1,8 млн т в год по сырью, отличительной особенностью которого заявлен высокий регулируемый выход пропилена наряду с производством высокооктановых компонентов бензина [46]. Строительство комплекса каталитического крекинга ведется также на Сызранском НПЗ ПАО «НК «Роснефть» [47].

Ориентация новых комплексов не только на производство бензина, но и на получение пропилена полимеризационной чистоты требует более жестких технологических режимов, сопровождающихся увеличением выхода кокса на катализаторе и ростом тепловой нагрузки на регенератор.

Отдельное направление исследований связано с адаптацией действующих установок к переработке утяжеленного и переменного по составу сырья. На ОАО «Сибнефть-Орский НПЗ» еще в конце 1990-х гг. был накоплен опыт переработки различных видов сырья на установках каталитического крекинга [48]. На Омском НПЗ в тот же период отрабатывались режимы эксплуатации катализаторов серии КМЦ (КМЦ-95М, КМЦ-97) на установке 43-103 [49]. Начиная с 1996 г. в состав сырья каталитического крекинга дополнительно вовлекались деасфальтизат, тяжелый газойль коксования и остатки масляного производства, суммарная доля которых достигала 25 % [50].

В 2015 г. на Омском НПЗ завершена реконструкция комплекса глубокой переработки мазута КТ-1/1, в результате которой производительность блока каталитического крекинга выросла на 15 % – до 2,4 млн т в год при объеме инвестиций около 6 млрд руб. [51]. Состав работ имеет прямое отношение к предмету настоящего исследования: помимо монтажа двух дополнительных реакторов секции гидроочистки были заменены регенератор, купол и внутренние устройства реактора секции каталитического крекинга [52]. Углубление

гидроочистки сырья при этом снизило содержание серы в сырье крекинга, что изменило и состав дымовых газов регенерации.

На Московском НПЗ ПАО «Газпром нефть» в 2015–2018 гг. в рамках второго этапа программы модернизации выполнена реконструкция комбинированной установки каталитического крекинга Г-43-107 с увеличением мощности по сырью на 20 % – до 2,4 млн т в год [53]. На АО «Ангарская нефтехимическая компания» модернизируется комбинированная установка ГК-3, объединяющая первичную переработку нефти, вакуумную перегонку и каталитический крекинг: при максимальной загрузке установка перерабатывает около 520 т/ч обессоленной нефти и до 130 т/ч вакуумного дистиллята, а в 2021 г. начат монтаж основной ректификационной колонны блока каталитического крекинга [54].

Наиболее полно комплекс технических решений реализован при реконструкции установки каталитического крекинга 1А/1М ПАО «Славнефть-ЯНОС» (рисунок 1.3).

В ходе модернизации был установлен новый внешний вертикальный лифт-реактор, обеспечивающий более равномерную подачу сырья в зону крекинга. Одновременно внедрены форсунки с улучшенными характеристиками диспергирования, смонтирован внешний циклон грубой очистки и организована дополнительная подача водяного пара в реактор для регулирования температуры реакционной зоны.

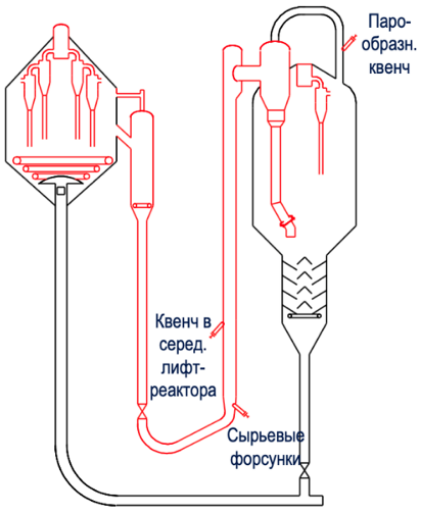


Рисунок 1.3 – Реконструкция установки 1А/1М Славнефть-ЯНОС

При модернизации установки была изменена схема циркуляции катализатора. Смонтированы внешний трубопровод возврата катализатора и вертикальная напорная линия между реактором и регенератором. Для более равномерного распределения воздуха в регенераторе установлены кольцевые коллекторы, а в обоих аппаратах заменены циклонные системы. Проведенная реконструкция позволила увеличить производительность установки, улучшить температурный режим и уменьшить унос катализатора с дымовыми газами. Кроме того, отмечено улучшение экологических показателей производства [55].

Модернизация оборудования позволила расширить возможности переработки нефтяного сырья различного состава. Однако с развитием процессов гидрокрекинга изменилась и сырьевая база каталитического крекинга. Часть прямогонного вакуумного газойля стала направляться на гидрокрекинг, а в состав сырья установок каталитического крекинга начали включать непревращенный остаток гидрокрекинга, гидроочищенный вакуумный газойль, газойли замедленного коксования, деасфальтизаты, фильтраты и экстракты масляного производства [13]. Указанные компоненты различаются по коксуемости, содержанию серы, никеля и ванадия, а также поликонденсированных ароматических соединений. В зависимости от их соотношения изменяется количество образующегося кокса, что непосредственно влияет на тепловую нагрузку регенератора и расход воздуха, необходимый для его выжига.

При переработке смесевого сырья необходимо учитывать изменение выхода и состава кокса, поступающего на регенерацию. Повышенное содержание сернистых соединений и металлов в сырье может сопровождаться изменением свойств катализатора и условий его эксплуатации. При этом увеличение количества кокса требует корректировки температурного режима и расхода воздуха для обеспечения необходимой степени регенерации. Особое значение имеют гидродинамические условия в псевдоожиженном слое, поскольку распределение воздуха по сечению регенератора влияет на интенсивность выжига кокса, а скорость газового потока определяет унос катализатора и нагрузку на циклонные устройства [56].

При изменении состава сырья требуется проводить расчеты, учитывающие количество образующегося кокса и условия его последующего окисления. Применяемые инженерные методики обычно основаны на средних значениях технологических параметров и не всегда позволяют определить распределение температуры и концентрации кислорода по высоте псевдоожиженного слоя. Кроме того, при расчетах необходимо учитывать конструкцию регенератора, особенности распределения воздуха и условия отделения частиц катализатора от дымовых газов. Без учета этих факторов оценка работы аппарата при изменении технологического режима может быть недостаточно точной.

Для более подробного исследования процесса регенерации применяются методы математического моделирования, позволяющие рассчитывать изменение температуры и концентрации кислорода по высоте слоя, движение газовой и твердой фаз, а также величину уноса катализатора. На основании полученных данных можно оценивать влияние расхода воздуха и коксовой нагрузки на температурное состояние регенератора, определять условия образования зон локального перегрева и изменения количества катализатора, поступающего в циклоны. Такие расчеты могут использоваться при выборе технологических режимов действующих установок с учетом состава перерабатываемого сырья.

Развитие каталитического крекинга в России связано с модернизацией действующих установок и изменением состава сырья, поступающего на переработку. Проведенная реконструкция нефтеперерабатывающих предприятий позволила увеличить глубину переработки нефти и улучшить качество выпускаемых нефтепродуктов. Вместе с тем вовлечение в каталитический крекинг сырья различного происхождения требует более подробного исследования процесса регенерации катализатора. Для этого необходимо совместно рассматривать тепловые и гидродинамические процессы с учетом свойств катализатора, технологических параметров и конструкции промышленного регенератора.

1.3 Характеристика сырья, особенности переработки различного типа сырья

Состав перерабатываемого сырья оказывает существенное влияние на выход продуктов процесса каталитического крекинга. В зависимости от содержания парафиновых, нафтеновых, олефиновых и ароматических углеводородов в сырье изменяются степень его превращения, выход продуктов каталитического крекинга и количество образующегося кокса [57].

Парафиновые углеводороды легко подвергаются крекингу, причем с увеличением молекулярной массы их реакционная способность повышается [69]. При этом нормальные парафины характеризуются меньшей глубиной превращения по сравнению с изо-парафинами. Помимо разрыва углеродных цепей, в процессе протекают вторичные реакции, сопровождающиеся образованием ароматических углеводородов и кокса. Увеличение содержания разветвленных углеводородов в продуктах крекинга способствует повышению октанового числа бензиновой фракции.

При крекинге нафтеновых углеводородов происходит расщепление боковых цепей с последующими превращениями циклической части молекулы. Для соединений с длинными алкильными заместителями характерно образование более легких алкилнафтеновых и алкилароматических углеводородов [69]. Присутствие нафтеновых компонентов в сырье, как правило, способствует получению достаточно высокого выхода бензина с благоприятными октановыми характеристиками при умеренном образовании кокса.

Олефиновые углеводороды содержатся в прямогонных нефтяных фракциях в небольших количествах. Однако при вовлечении в переработку газойлей коксования, висбрекинга и других продуктов вторичных процессов их доля в составе сырья возрастает. Их высокая реакционная способность приводит не только к полезным превращениям, но и к полимеризации, циклизации и конденсации. При повышенной доле олефинов возрастает образование смолистых соединений и кокса [69], поэтому содержание этой группы необходимо учитывать при формировании смесевого сырья.

Ароматические углеводороды, особенно полициклического строения, характеризуются высокой термической устойчивостью и сравнительно низкой реакционной способностью. Их превращения протекают преимущественно по направлениям деалкилирования, переалкилирования и конденсации, причем взаимодействие ароматических соединений между собой или с непредельными компонентами приводит к формированию полициклических структур и последующему отложению кокса на поверхности катализатора [69]. Наиболее неблагоприятное влияние оказывают полиядерные ароматические соединения, присутствие которых сопровождается интенсивным коксообразованием и ускоренной дезактивацией катализатора.

Для тяжелых нефтяных фракций такое разделение на отдельные классы углеводородов в значительной степени условно. Во фракциях с температурой кипения выше 200 °C значительная часть циклических компонентов имеет смешанное строение: молекулы могут содержать парафиновые боковые цепи и одновременно включать нафтеновые и ароматические кольца [59]. Поэтому при характеристике сырья каталитического крекинга преимущественно используют групповой состав, объединяя парафиновые и нафтеновые структуры в группу насыщенных углеводородов.

Наиболее благоприятные показатели селективности и выхода бензиновой фракции достигаются при преобладании в сырье насыщенных компонентов. Так, увеличение отношения содержания насыщенных углеводородов к ароматическим с 1,8 до 3,2 при одновременном повышении активности регенерированного катализатора с 0,74 до 0,84 сопровождается ростом суммарного выхода бензиновой фракции и газов с 72,08 до 77,92 масс. % [59]. Повышенное содержание ароматических соединений и олефинов, напротив, требует корректировки режима процесса, применения более устойчивых каталитических систем и, в отдельных случаях, предварительной гидрообработки сырья.

Состав сырья определяет не только распределение продуктов, но и особенности протекания реакций, тепловое состояние системы и устойчивость работы установки [58]. При его изменении меняются распределение тепловых

потоков между реактором и регенератором, соотношение эндотермических и экзотермических превращений, условия циркуляции катализатора в замкнутом контуре и характер подачи сырья в реакционную зону.

С эксплуатационной точки зрения наибольшее значение имеют параметры, непосредственно влияющие на надежность работы реакторно-регенераторной системы. К ним относятся интенсивность образования кокса на поверхности катализатора, степень его дезактивации примесями металлов, истирание частиц с увеличением доли мелкодисперсной фракции и эффективность ее улавливания в циклонах. Одновременно состав сырья отражается на способности регенератора поддерживать устойчивое температурное поле без локальных перегревов и зон неполного выжига кокса [59]. Эти зависимости особенно существенны при вовлечении тяжелого и остаточного нефтяного сырья.

Номенклатура сырья каталитического крекинга достаточно широка. В процесс вовлекаются вакуумные и атмосферные газойли, мазуты, газойли коксования и висбрекинга, остатки гидрокрекинга, а также различные сочетания указанных потоков [59, 50].

Наиболее распространенным сырьем традиционно остается вакуумный газойль – прямогонная нефтяная фракция с пределами выкипания порядка 350–500 °С [69], получаемая при вакуумной перегонке остатка атмосферной переработки нефти. Максимизация отбора данной фракции из тяжелого остатка представляет отдельную технологическую задачу при проектировании блоков глубокого вакуума [60]. Верхняя граница температуры кипения вакуумного газойля определяется прежде всего содержанием металлов и коксуемостью, значение которой для сырья каталитического крекинга обычно ограничивается уровнем около 0,3 % [69]. Сочетание высокой крекируемости и умеренной склонности к коксообразованию обеспечивает для такого сырья высокий выход светлых продуктов при сравнительно устойчивой работе реакторно-регенераторного блока [57].

Физико-химические свойства и групповой состав вакуумного газойля установки КТ-1/1 с фракционным составом 350–570 °С приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Физико-химические свойства и групповой состав вакуумного газойля установки каталитического крекинга КТ-1/1 [61]

Образец	Содержание серы, масс. %	Плотность при 20 °С, г/см^3	ММ, г/моль	ПУ, масс. %	АУ, масс. %	СК, масс. %
Негидроочищенный вакуумный газойль	1,04–1,655	0,9014–0,9068	312,3–361,3	48,80–52,33	42,73–45,17	4,87–6,92
Гидроочищенный вакуумный газойль	0,078–0,152	0,8899–0,8927	338,5–342,1	56,80–61,53	35,44–40,46	2,38–3,03

Примечание: ПУ – парафиновые углеводороды; АУ – ароматические углеводороды; СК – смолистые компоненты; ММ – молекулярная масса. Групповой состав определен по методике ВНИИ НП на силикагеле марки АСКГ, молекулярная масса – криоскопическим методом, содержание серы – рентгенофлуоресцентным методом, плотность – на вискозиметре Штабингера.

Приведенные данные наглядно показывают эффект предварительной гидроочистки: содержание серы снижается до 0,078–0,152 масс. %, групповой состав изменяется в сторону увеличения содержания насыщенных углеводородов и снижения содержания ароматических углеводородов и смол [61].

При гидроочистке снижается содержание сернистых соединений и коксуемость сырья [69], вследствие чего уменьшается количество кокса, образующегося при каталитическом крекинге. В частности, содержание смолистых соединений после гидроочистки снижается с 4,87–6,92 до 2,38–3,03 масс. %. Учитывая высокую склонность этих соединений к коксообразованию, их удаление способствует снижению тепловой нагрузки на регенератор.

Увеличение доли тяжелого нефтяного сырья в переработке связано с постепенным истощением запасов легких нефтей и освоением месторождений тяжелых высоковязких нефтей. Мировые ресурсы такого сырья оцениваются более чем в 810 млрд т, при этом геологические запасы тяжелых высоковязких нефтей в России превышают 6–7 млрд т [68]. Для переработки тяжелых нефтяных фракций применяется гидрокрекинг, позволяющий получать светлые нефтепродукты при

относительно небольшом образовании кокса. Однако необходимость использования водорода и высокая стоимость оборудования ограничивают применение данного процесса. В связи с этим сохраняется интерес к безводородным технологиям, в том числе каталитическому крекингу, позволяющему перерабатывать тяжелые нефтяные фракции сравнительно низкой стоимости [68].

В последние годы на российских НПЗ изменились объемы и состав сырья, направляемого на каталитический крекинг. Это связано с увеличением отбора светлых нефтепродуктов и вводом новых установок глубокой переработки нефти. Например, после ввода комбинированной установки «Евро+» на Московском НПЗ производство вакуумного газойля составило 1,72 млн т в год, а глубина переработки нефти достигла 85 % [70]. Помимо вакуумного газойля, в качестве сырья каталитического крекинга используются деасфальтизаты, получаемые при удалении значительной части смолисто-асфальтеновых соединений из нефтяных остатков [62, 63]. Также в переработку вовлекаются тяжелые газойли висбрекинга и замедленного коксования, остаток гидрокрекинга [69]. В 2022 г. на Нижегородском НПЗ введен комплекс переработки нефтяных остатков, предусматривающий переработку вакуумного остатка и битума установки деасфальтизации с получением дополнительных объемов дистиллятного сырья для производства моторных топлив [67].

Количество кокса, образующегося при переработке тяжелого сырья, в значительной степени зависит от его коксуемости. Помимо этого показателя, контролируется содержание никеля, ванадия, натрия, азотсодержащих соединений и асфальтенов [66]. Допустимая коксуемость сырья определяется применяемой технологией каталитического крекинга. Для прямогонного вакуумного газойля она обычно не превышает 0,3 %, тогда как процессы переработки мазута, разработанные компаниями UOP и IFP, допускают использование сырья с коксуемостью до 6–8 % [69]. Для сравнения, коксуемость остатка атмосферной перегонки высокопарафинистой нефти по методу ASTM D 4530 составляет 1,25 % [62]. Следовательно, при переходе на более тяжелое сырье количество кокса,

поступающего в регенератор, может увеличиваться в несколько раз. Основные трудности, возникающие при переработке такого сырья, рассмотрены далее.

1. Высокая коксуемость сырья. Тяжелые фракции содержат повышенные количества смол, асфальтенов и полициклических ароматических соединений, склонных к реакциям конденсации и уплотнения. По мере увеличения температуры выкипания сырья его склонность к коксообразованию возрастает вследствие роста содержания ароматических структур и тяжелых металлов [59]. Поскольку формирование кокса связано преимущественно со вторичными превращениями, селективность процесса может оцениваться соотношением выходов бензина и кокса: увеличение этого отношения соответствует снижению доли побочных реакций коксообразования [69].

2. Присутствие никеля, ванадия и натрия. Воздействие этих металлов различается по механизму и проявляется на разных стадиях циркуляции катализатора. Никель, поступающий с сырьем и накапливающийся на поверхности катализатора, усиливает его дегидрирующую активность, что способствует протеканию реакций дегидрирования, ароматизации и конденсации и, как следствие, увеличению выхода кокса [59, 66]. Более сильное отравляющее действие оказывают натрий и ванадий, разрушающие цеолитный компонент и матрицу катализатора [66]. Соединения ванадия в присутствии водяного пара при высокой температуре приводят к разрушению кристаллической структуры цеолита в ходе деалюминирования и потере активных центров [59], причем дезактивация происходит при взаимодействии катализатора с ванадиевой кислотой, образующейся при контакте оксида ванадия с водяным паром. Существенно, что разрушение это протекает именно в условиях регенерации – при высокой температуре в присутствии водяного пара. При этом никель частично ингибирует разрушающее действие ванадия, что уменьшает деалюминирование каркаса цеолита и способствует сохранению активности и кислотных центров катализатора [59, 65]. Содержание натрия в сырье ограничивают: в зарубежной практике его сводят к минимуму – не более 5 мг/кг – за счет качественной работы ЭЛОУ и отказа от ввода щелочных реагентов в обессоленную нефть [66].

3. Повышенное содержание гетероатомов и хлорорганических соединений. Азотсодержащие соединения взаимодействуют с кислотными центрами катализатора и снижают его активность. На цеолитсодержащих катализаторах серо-, азот-, кислород- и хлорсодержащие соединения подвергаются разложению с образованием сероводорода, аммиака, хлороводорода и воды; с повышением температуры и активности катализатора доля образующихся коррозионно-активных компонентов возрастает [66]. В этих условиях оборудование установок подвергается высокотемпературной сероводородной коррозии, коррозионно-эрозионному износу и низкотемпературной электрохимической коррозии при конденсации влаги [66]. Дополнительную проблему создают неорганические хлориды, способные накапливаться на поверхности катализатора и блокировать активные центры; при регенерации их удаление происходит лишь частично [66].

Совокупное влияние перечисленных факторов удается оценить количественно. Расчеты по математической модели процесса показывают, что при изменении состава сырья содержание кокса на катализаторе изменяется в диапазоне 0,55–1,03 % масс. при неизменных технологических условиях и активности регенерированного катализатора, а выход кокса – от 3,08 до 5,84 % масс. [59]. Отдельно прослеживается вклад металлов: при увеличении содержания никеля в сырье от 0 до 0,00006 масс. % и постоянном содержании ванадия 0,00003 % масс. содержание кокса на катализаторе возрастает с 0,774 до 1,091 % масс. [59].

С увеличением содержания кокса на катализаторе снижается его активность в реакторе. При изменении содержания кокса с 0,55 до 1,03 масс. % активность в реакциях, протекающих на цеолите Y, уменьшается с 76,1 до 73,5 %, а на цеолите ZSM-5 – с 74,6 до 70,9 %. По отношению к активности регенерированного катализатора снижение составляет 7,1 и 10,4 % соответственно [59].

Работа регенератора также имеет определенные технологические ограничения. По данным [66], выжиг кокса осуществляется при температуре 636–670 °С и давлении 0,24–0,34 МПа. В других исследованиях приводится диапазон рабочих температур 650–700 °С [69]. Степень окисления кокса до диоксида

углерода зависит от состава катализатора и условий проведения процесса. Для более полного дожига образующегося монооксида углерода применяются специальные промоторы. Кроме того, используются добавки, позволяющие уменьшить истирание частиц катализатора [69].

При изменении состава перерабатываемого сырья выход кокса может изменяться от 3,08 до 5,84 масс. % при одинаковых технологических условиях. Такое различие соответствует почти двукратному изменению количества кокса, поступающего в регенератор, и теплоты, выделяющейся при его сжигании. При этом необходимо обеспечивать требуемую степень выжига кокса и восстановление активности катализатора до 74,0–84,0 % [59]. Для поддержания необходимого режима регенерации требуется учитывать распределение воздуха по сечению аппарата, условия псевдоожижения катализатора и изменение температуры слоя.

На российских НПЗ для уменьшения влияния тяжелых компонентов сырья применяются различные способы его предварительной подготовки. Одним из них является гидроочистка вакуумного газойля, позволяющая снизить содержание сероорганических, азотсодержащих и металлсодержащих соединений. Кроме того, при гидроочистке уменьшается коксуемость сырья, что способствует снижению количества кокса, образующегося в процессе каталитического крекинга [69].

Такая схема реализована, в частности, на комплексе КТ-1/1 Омского НПЗ, где в ходе реконструкции были установлены два дополнительных реактора секции гидроочистки, что позволило увеличить глубину обессеривания сырья каталитического крекинга [51, 52].

Другим направлением стало применение специализированных катализаторов с пониженной склонностью к образованию кокса. В их структуре формируются крупные мезопоры, в том числе размером 500 Å и более, что облегчает транспорт тяжелых молекул и снижает вероятность конденсации углеводородов внутри порового пространства. Дополнительно используются ультрастабильные и сверхвысококремнеземистые цеолиты с пониженной интенсивностью реакций переноса водорода, что ограничивает образование полициклических соединений – предшественников кокса [68].

Существенную роль играет матрица катализатора, которая обеспечивает первичный крекинг тяжелого углеводородного сырья, доступность поверхности цеолитов для реагирующих молекул, высокую износоустойчивость катализатора, эффективный отвод тепла от кристаллов цеолитов при регенерации, а также формирует требуемую насыпную плотность катализатора [68]. Отечественная линия развития таких катализаторов прослеживается на примере Омского НПЗ: в 2004 г. специалистами Института проблем переработки углеводородов СО РАН и ОАО «Сибнефть-ОНПЗ» была освоена технология производства катализаторов серии «Люкс» на основе ультрастабильного цеолита, обеспечивающих отбор бензиновой фракции до 56 % и обладающих, по сравнению с применявшимися ранее катализаторами серии КМЦ, повышенной активностью, термостабильностью и улучшенными механическими свойствами [68, 64]. В 2010 г. на катализаторном производстве ОАО «Газпромнефть–ОНПЗ» внедрена технология бицеолитных катализаторов марок А и Б с использованием цеолита типа ZSM-5 в качестве второго активного компонента: катализатор марки А предназначен для крекинга гидроочищенного вакуумного газойля и применен на секции 200 комплекса КТ-1/1, катализатор марки Б – для крекинга негидроочищенного сырья и внедрен на установке 43-103 того же завода [68]. В дальнейшем были разработаны катализаторы «Авангард» (2016 г.) и «Селектум» (2018 г.), обладающий активной ультраматрицей и повышенной устойчивостью к высоким температурам [68].

Важно, что применение бицеолитных катализаторов позволяет изменять структуру продуктов крекинга без увеличения нагрузки на регенератор: при повышении содержания цеолита ZSM-5 в композиции с 0 до 8 % масс. конверсия сырья возрастает с 79,0 до 81,3 %, отборы пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций увеличиваются с 9,0 до 11,2 % и с 15,4 до 17,6 % соответственно, тогда как выходы сухого газа и кокса остаются практически неизменными [68]. Существенны и характеристики самого катализатора: насыпная плотность катализаторов серии «Люкс» составляет 680–720 кг/м^3 при объеме пор 0,4–0,5 см^3/г [68] – эти параметры непосредственно определяют гидродинамический режим псевдоожиженного слоя в регенераторе.

В-третьих, осуществляется оптимизация режимов регенерации катализатора. Контроль температурных условий и состава дымовых газов позволяет обеспечивать полноту выжига кокса, ограничивать образование коррозионно-активных соединений и повышать стабильность теплового режима [69].

В-четвертых, реализуется модернизация самих установок каталитического крекинга – увеличение мощности, замена аппаратов реакторно-регенераторного блока и совершенствование внутренних устройств, как это было выполнено при реконструкции комплекса КТ-1/1 Омского НПЗ и установки Г-43-107 Московского НПЗ [51, 53]. Следует отметить, что применение катализаторов последних поколений само по себе позволило уменьшить размеры технологического оборудования термокаталитических процессов, включая диаметр и высоту реакторов и регенераторов, оптимизировать компоновку установки, сократить время контакта и снизить количество циркулирующего катализатора [68].

Таким образом, вовлечение тяжелых остаточных фракций требует системного подхода, включающего адаптацию технологических режимов, совершенствование катализаторных систем и модернизацию аппаратурного оформления. Основные риски связаны с повышенным коксообразованием, накоплением никеля, ванадия и натрия и присутствием гетероатомных соединений, вызывающих дезактивацию катализатора и нарушение теплового баланса установки. При этом определяющим для работы регенератора является не столько сам факт утяжеления сырья, сколько диапазон изменения выхода кокса при переходе с одного вида сырья на другое, задающий требуемый диапазон регулирования теплового и гидродинамического режимов аппарата. Количественная оценка этих режимов возможна только на основе математического моделирования процесса.

1.4 Основные типы современных промышленных катализаторов каталитического крекинга

Катализатор каталитического крекинга работает в замкнутом цикле «реактор–регенератор», совершая десятки тысяч оборотов между зоной крекинга и

зоной выжига кокса. Поэтому требования к нему определяются не только каталитическими характеристиками: активностью и селективностью, – но и способностью сохранять свойства при многократном термическом и гидротермальном воздействии, механической прочностью в условиях циркуляции и истирания, а также поведением в псевдоожиженном слое [71]. Состав и структура катализатора, таким образом, задают не только выход целевых продуктов, но и количество, природу и реакционную способность кокса, подлежащего выжигу, а следовательно, режим работы регенератора.

Современные катализаторы представляют собой композиционные материалы, состоящие из цеолитной активной фазы, равномерно распределенной в аморфной матрице, и функциональных добавок [72]. Доля цеолита в промышленных катализаторах составляет 20–40 масс. % [78]; по данным отечественных разработчиков, в мировой практике выпускается порядка 70 марок катализаторов крекинга, содержание оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) в которых варьируется от 0 до 3,5 масс. %, а содержание цеолита – 20–35 масс. % [75].

Цеолитная фаза. В качестве активного компонента наибольшее распространение получили модифицированные цеолиты типа Y – прежде всего ультрастабилизированная форма (USY), часто подвергнутая обмену на лантан (REUSY) [77]. Сильные бренстедовские кислотные центры такого цеолита обеспечивают расщепление углеводородных молекул, а геометрия пор определяет селективность по продуктам крекинга [77]. Размер входных окон цеолита Y составляет около 0,74 нм, и именно он ограничивает доступ наиболее объемных молекул сырья: ароматические и смолистые фракции обладают наибольшим кинетическим диаметром, вследствие чего их диффузия в микропоры затруднена [78].

Требования к ультрастабилизированному цеолиту Y для крекинга и гидрокрекинга при этом расходятся. Для катализаторов крекинга необходима максимальная кислотность при относительно низком отношении кремнезема к глинозему – это обеспечивает термостабильность в жестких условиях

эксплуатации; катализаторы гидрокрекинга, напротив, должны обладать умеренной кислотностью при высоком каркасном отношении, что обеспечивает максимальную селективность [74]. Формирование свойств готового цеолита включает две основные стадии: синтез кристаллов NaY и последующую модификацию – катионный обмен натрия на другие катионы и повышение каркасного отношения SiO_2/Al_2O_3 тем или иным способом ультрастабилизации [74].

Влияние редкоземельных элементов. Введение РЗЭ в структуру цеолита Y – один из основных инструментов управления свойствами катализатора, причем его действие неоднозначно. Катионы РЗЭ формируют дополнительные бренстедовские кислотные центры, повышая активность как свежего, так и равновесного катализатора, и одновременно повышают термостабильность цеолитных кристаллитов [75]. Количественно: при увеличении содержания РЗЭ в цеолите от 0 до 6,5 масс. % температура начала аморфизации цеолитной структуры возрастает примерно на 80 °C, причем нахождение цеолита в составе матрицы катализатора добавляет еще 80–100 °C термостабильности [75]. Дальнейшее повышение содержания РЗЭ на термостабильность влияет слабо, поскольку диапазон 6,0–6,5 масс. % соответствует заполнению катионных позиций в малых полостях цеолита [75].

Обратной стороной является ускорение реакций переноса водорода. При увеличении содержания РЗЭ в катализаторе от 0 до 2 масс. % конверсия вакуумного газойля возрастает на 8 масс. %, однако содержание пропилена в пропан-пропиленовой фракции снижается с 86 до 74 масс. %, бутиленов в бутан-бутиленовой фракции – с 55 до 35 масс. %, а содержание изобутана в ББФ, напротив, растет с 37 до 52 масс. % [75]. Октановое число бензина при содержании РЗЭ около 2,0 масс. % составляет 91,4 пункта против расчетных 93,0 пунктов в отсутствие РЗЭ [75]. Приемлемый уровень конверсии сырья 77–78 % достигается уже при содержании РЗЭ в катализаторе около 0,5 масс. %, а при повышении до 1,0–1,3 масс. % и достижении конверсии порядка 80 % наблюдается снижение выхода бензина вследствие перекрекинга [75].

Наиболее существенно для настоящей работы то, что выход кокса монотонно возрастает с увеличением содержания РЗЭ в катализаторе – примерно с 4,3 до 7 масс. % при изменении содержания РЗЭ от 0 до 2 масс. % [75]. Иными словами, тепловая нагрузка на регенератор может измениться в полтора раза при неизменном сырье и неизменном режиме – только за счет рецептуры катализатора.

Переход к бицеолитным катализаторам с пониженным содержанием РЗЭ марок М и Н, освоенным на катализаторном производстве Омского НПЗ, был направлен в том числе на снижение селективности процесса по коксу [75].

Влияние редкоземельных элементов на кислотные свойства цеолита при этом носит немонотонный характер. При небольших концентрациях катионы РЗЭ участвуют в формировании дополнительных кислотных центров [75], тогда как дальнейшее увеличение содержания их оксидов приводит к снижению кислотности цеолита [76]. Существенное влияние оказывает и каркасное отношение SiO_2/Al_2O_3: при его увеличении и неизменном содержании РЗЭ концентрация кислотных центров уменьшается, в то время как удельная поверхность и объем пор изменяются незначительно [76].

Содержание РЗЭ и соотношение SiO_2/Al_2O_3 по-разному влияют на состав продуктов каталитического крекинга. При увеличении содержания РЗЭ выход олефинов при переработке гидроочищенного вакуумного газойля снижается. Повышение отношения SiO_2/Al_2O_3, напротив, способствует увеличению выхода олефинов за счет снижения интенсивности побочных реакций переноса водорода [76]. Поэтому при выборе состава катализатора необходимо учитывать не только содержание отдельных компонентов, но и структурные характеристики и кислотные свойства цеолита.

Матрица. Вторым основным компонентом катализатора является матрица, для изготовления которой применяют глинистые материалы, преимущественно каолин, оксид алюминия и кремнезем [77]. Каждый из компонентов выполняет определенную функцию. Глина придает частицам необходимую плотность и механическую прочность, а связующие вещества на основе золя кремниевой кислоты, пептизированного псевдобемита или хлоргидроксида алюминия

обеспечивают формирование структуры катализатора. Оксид алюминия образует пористую среду с кислотными центрами, на которых протекает первичный крекинг тяжелых углеводородов [77].

В отечественных катализаторах серии «Люкс» содержание бентонитовой глины составляет 18 масс. %, аморфного алюмосиликата – 38 масс. %, цеолита HREEY – 18–20 масс. %, а HZSM-5 – 2 масс. % [75]. Аморфный алюмосиликат способствует повышению термической устойчивости цеолита Y и участвует в первичном крекинге тяжелых компонентов сырья. Переосажденный гидроксид алюминия уменьшает деалюминирование цеолитов, а активированная бентонитовая глина придает частицам необходимую прочность и насыпную плотность, участвуя также в образовании пористой структуры [75].

Состав матрицы влияет и на работу регенератора. От плотности и механической прочности частиц катализатора зависят условия его псевдоожижения и интенсивность истирания, в результате которого образуется мелкая фракция, уносимая из слоя газовым потоком.

Ее свойства также могут влиять на коксообразование, выход жидких продуктов, гидротермальную устойчивость катализатора и его чувствительность к загрязняющим металлам [77]. В качестве альтернативных материалов исследуются активные матрицы на основе аморфного алюмофосфата, применение которого препятствует кристаллизации при паровой обработке, способствует сохранению каркасного алюминия и бренстедовских кислотных центров, повышая устойчивость катализатора к никелю и ванадию и селективность по бензиновой фракции [77].

Иерархическая пористость и природа кокса. Одним из направлений совершенствования катализаторов является формирование иерархической пористой структуры, в которой микропоры цеолита сочетаются с мезопорами, получаемыми, в частности, щелочной обработкой – десилилированием [78].

Наличие такой структуры облегчает доступ крупных молекул сырья к активным центрам катализатора и выход образующихся продуктов из каналов цеолита. В работе [78] показано, что применение катализатора на основе

десилилированного цеолита Y позволяет достичь конверсии вакуумного газойля 83,4 масс. % при селективности по бензиновой фракции 42–51 масс. % и октановом числе 88,2 п. Для сравнения, при использовании стандартного цеолита селективность по бензину не превышала 35 масс. %, а октановое число составляло 81,0.

Пористая структура катализатора влияет также на количество и свойства образующегося кокса. В зависимости от расположения коксовых отложений и степени их конденсации изменяются температура и скорость последующего окисления. При исследовании закоксованных катализаторов методом температурно-программируемого окисления установлены две области выжига кокса. Первая соответствует температурам 200–450 °C и связана преимущественно с окислением кокса, находящегося на внешней поверхности кристаллов цеолита. Такой кокс характеризуется относительно высоким отношением H/C, а его окисление практически не ограничивается диффузией кислорода внутри пор. Второй пик наблюдается при 450–650 °C и относится к коксовым отложениям внутри каналов цеолита, где на скорость окисления заметно влияет диффузия кислорода [78].

В катализаторах с преобладанием микропор увеличивается время пребывания молекул в каналах цеолита, что способствует образованию более конденсированных ароматических структур. Для их выжига требуются более высокие температуры. При наличии развитой системы мезопор образуется преимущественно менее конденсированный кокс, окисляющийся при более низких температурах [78]. Согласно результатам исследования [78], в растворимой части кокса микропористого катализатора содержание четырехкольчатых ароматических структур достигает 70 масс. %. Для мезопористого катализатора около 70 масс. % приходится на соединения с одним, двумя и тремя ароматическими кольцами.

На образование кокса влияют состав перерабатываемого сырья, структура и кислотные свойства катализатора, а также температура и другие параметры процесса крекинга [78]. При изменении указанных условий меняются количество и состав коксовых отложений, поступающих на регенерацию. Поэтому при описании

кинетики окисления кокса необходимо учитывать его свойства, которые определяются еще на стадии каталитического крекинга.

Бицеолитные катализаторы. Для изменения состава продуктов каталитического крекинга в катализатор дополнительно вводят цеолит ZSM-5. Он характеризуется наличием микропор размером 0,51–0,56 нм и относительно низкой активностью в бимолекулярных реакциях переноса водорода. Применение ZSM-5 способствует протеканию вторичных реакций крекинга бензиновых компонентов, в результате которых увеличивается выход легких олефинов C_3–C_4 [79].

По промышленным данным, увеличение содержания ZSM-5 в композиции от 0 до 8 масс. % сопровождается ростом конверсии сырья с 79,0 до 81,3 %. Одновременно выход пропан-пропиленовой фракции возрастает с 9,0 до 11,2 %, бутан-бутиленовой – с 15,4 до 17,6 %, тогда как выход бензиновой фракции уменьшается с 45,0 до 40,9 % [68].

Принципиально важно, что выходы сухого газа и кокса при этом остаются практически неизменными [68]: изменение структуры продуктов достигается без увеличения тепловой нагрузки на регенератор – в отличие от варьирования содержания РЗЭ.

Физические характеристики катализатора как псевдоожижаемой среды. Помимо химических характеристик, катализатор крекинга описывается набором физических параметров, определяющих гидродинамику реакторно-регенераторного блока. Промышленный катализатор представляет собой микросферический материал с размером частиц 35–150 мкм и удельной поверхностью 300–400 $м^2/г$ при содержании цеолита не более 30 % [69]. Насыпная плотность отечественных катализаторов серии «Люкс» составляет 680–720 $кг/м^3$ при объеме пор 0,4–0,5 $см^3/г$; для катализаторов предшествующей серии КМЦ-99 – 720 $кг/м^3$ [68]. Именно эти величины – гранулометрический состав, насыпная плотность и плотность частиц – входят в расчет скорости начала псевдоожижения, порозности слоя, уноса катализатора и эффективности циклонных систем регенератора.

Отдельного внимания заслуживает механическая стойкость. В состав катализаторов вводятся добавки, уменьшающие истирание [69], поскольку образование мелкой фракции ниже границы улавливания циклонами напрямую определяет безвозвратные потери катализатора. Матрица, как отмечено выше, обеспечивает также эффективный отвод тепла от кристаллов цеолита при регенерации [68] – то есть участвует в формировании температурного поля на уровне отдельной частицы.

Добавки для дожига монооксида углерода. При выжиге кокса кокс окисляется не только до диоксида, но и до монооксида углерода, причем неполнота окисления в плотном слое означает, что реакция догорания смещается в разбавленную фазу и в циклонные системы, где отсутствует катализатор, способный отвести выделяющееся тепло. Возникающий при этом неконтролируемый рост температуры за слоем представляет опасность как для внутренних устройств регенератора, так и для самого катализатора [72]. По этой причине в состав катализаторов вводятся промоторы дожига CO до CO_2 [69], смещающие зону окисления в плотную фазу.

Традиционно такие добавки готовят на основе благородных металлов, прежде всего платины, однако их стоимость и ограниченная доступность стимулируют разработку альтернатив. Испытания добавок без благородных металлов показали, что смешанные оксиды на основе меди, церия, магния и алюминия обеспечивают эффективность снижения содержания монооксида углерода 89,7–95,5 %, что сопоставимо с промышленной платиновой добавкой КО-10 (96,8 %); добавка на основе оксида марганца, нанесенного на γ-оксид алюминия, достигает эффективности 88,0 % при температуре прокаливания 850–920 °C [80]. Существенно, что добавки на основе смешанных оксидов обладают высокой кислотностью и не снижают активность каталитической системы в реакциях крекинга [80], то есть могут вводиться в циркулирующий катализатор без ущерба для реакторной зоны.

Отечественная катализаторная база. Разработка катализаторов крекинга и функциональных добавок к ним ведется в России Центром новых химических

технологий Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Омск, до марта 2019 г. – Институт проблем переработки углеводородов СО РАН) совместно с Омским НПЗ [75, 81]. Линия развития прослеживается отчетливо: в 2004 г. освоена технология производства катализаторов серии «Люкс» на основе ультрастабильного цеолита, превосходящих применявшуюся ранее серию КМЦ по активности, термостабильности и механическим свойствам [68, 64]; в 2010 г. внедрены бицеолитные катализаторы марок А и Б с цеолитом ZSM-5 в качестве второго компонента, где марка А предназначена для крекинга гидроочищенного вакуумного газойля и применена на секции 200 комплекса КТ-1/1, а марка Б – для негидроочищенного сырья на установке 43-103 того же завода [68]. В дальнейшем разработаны марки М и Н с пониженным содержанием РЗЭ: промышленная эксплуатация марки М с содержанием оксидов РЗЭ 1,2 масс. % с июня 2013 г. показала конверсию 80–82 масс. % и выход бензина 46–48 масс. % при октановом числе 92,2 против соответственно 77–79 масс. %, 44–46 масс. % и 91,6 для ранее разработанной марки А с содержанием РЗЭ 1,9 масс. % [75]. Последующие поколения – «Авангард» (2016 г.) и «Селектум» (2018 г.) с активной ультраматрицей и повышенной устойчивостью к высоким температурам – испытаны на установках каталитического крекинга Омского и Московского НПЗ [68]. Катализаторы крекинга Омского производства используются на нефтеперерабатывающих заводах Москвы, Омска и Ярославля. Проектная мощность создаваемого производства составляет 15 тыс. т катализаторов в год [81].

Катализаторы каталитического крекинга состоят из цеолита, матрицы и различных добавок, соотношение которых определяет их свойства при эксплуатации. Состав катализатора оказывает влияние не только на протекание реакций крекинга, но и на работу регенератора. Так, содержание редкоземельных элементов влияет на количество образующегося кокса и тепловую нагрузку аппарата. От пористой структуры зависит степень конденсации коксовых отложений и температура их последующего выжига. Матрица определяет насыпную плотность и механическую прочность частиц катализатора, а также условия передачи теплоты. Для более полного окисления монооксида углерода

применяются промоторы дожига, влияющие на протекание реакций в псевдоожиженном слое и пространстве над ним. При замене марки катализатора изменяются условия работы регенератора, в том числе его тепловой и гидродинамический режимы. Особенно это необходимо учитывать при переработке сырья с повышенным содержанием тяжелых нефтяных остатков, когда возрастает количество образующегося кокса и изменяются требования к свойствам катализатора.

1.4.1 Требования к катализаторам в условиях переработки тяжелых нефтяных остатков

При переработке тяжелых нефтяных остатков к катализаторам крекинга предъявляются повышенные требования. Увеличение активности катализатора может сопровождаться ростом коксообразования, а улучшение селективности по коксу – снижением механической прочности частиц. Применение добавок для связывания загрязняющих металлов также приводит к уменьшению доли активного компонента в составе катализатора. Указанные особенности отражаются на работе регенератора, где при высоких температурах возможно необратимое снижение активности катализатора. При этом количество образующегося кокса влияет на тепловую нагрузку аппарата и условия его эксплуатации. Поэтому при выборе катализатора необходимо учитывать не только его активность, но и особенности последующей регенерации.

Характеристика сырья. Увеличение доли тяжелых нефтей в переработке сопровождается изменением свойств сырья каталитического крекинга. Например, на нефтеперерабатывающих заводах Бразилии с начала 1980-х гг. по 1995 г. средняя плотность сырья увеличилась с 0,9082 до 0,9297, а коксуемость по Рамсботтому – с 0,5 до 1,5 масс. % [85]. Для тяжелых нефтей характерно также повышенное содержание металлов. Так, в нефти месторождения Тахэ содержание ванадия составляет 252,0 ppm, никеля – 35,4 ppm, железа – 8,1 ppm [92].

Различия в свойствах сырья можно рассмотреть на примере трех промышленных партий вакуумного газойля. Коксуемость двух гидроочищенных

образцов составляла 0,16 и 0,20 масс. %, тогда как для тяжелого негидроочищенного газойля она достигала 5,39 масс. %. Вязкость тяжелого сырья увеличивалась до 20,4 мм^2/с по сравнению с 5,58–6,25 мм^2/с для гидроочищенных образцов. Содержание серы составляло 3500 мг/кг против 214–290 мг/кг, а температура конца кипения превышала 750 °С вместо 550 °С [90]. Содержание никеля в тяжелом газойле достигало 9 мг/кг, ванадия – 6 мг/кг, тогда как в гидроочищенных образцах содержание каждого металла составляло 2 мг/кг [90]. Приведенные данные показывают, что при переходе на тяжелое сырье коксуемость может увеличиваться более чем в десять раз, одновременно возрастает содержание металлов.

Для оценки содержания металлов в сырье используются специальные расчетные показатели. Одним из них является индекс Mobil, который определяется как сумма содержания никеля и четырехкратного содержания ванадия. При расчете учитывается различное влияние этих металлов на протекание побочных реакций с образованием водорода [89]. При этом концентрация металлов на равновесном катализаторе может на несколько порядков превышать их содержание в сырье. По данным промышленных испытаний, увеличение содержания никеля в сырье с 6 до 10 мг/кг сопровождается ростом его концентрации на равновесном катализаторе примерно с 3000 до 6000 мг/кг [89].

Данные по равновесным катализаторам, отобранным непосредственно с промышленных установок, подтверждают этот уровень: катализатор для переработки тяжелых остатков содержит 3912 мг/кг никеля и 2162 мг/кг ванадия против 54–609 и 105–106 мг/кг соответственно для катализаторов, работающих на дистиллятном сырье [90]. Общемировой объем отработанных катализаторов крекинга, подлежащих утилизации, составляет 700–900 тыс. т в год [92].

Активность и селективность. Тяжелое сырье содержит высокомолекулярные ароматические соединения, смолы и асфальтены, превращение которых требует от катализатора не только глубокой деструкции, но и селективности по целевым направлениям. При этом сама постановка задачи за последние два десятилетия сместилась: наряду с бензином целевыми продуктами

стали легкие олефины, а в предельном варианте – прямая переработка нефти в нефтехимическое сырье, привлекательная в том числе более низкими температурами процесса (773–873 К против 1073–1173 К при паровом крекинге) [92].

Существенно, что повышение селективности по любому из этих направлений достигается за счет конверсии, и это соотношение поддается количественной оценке для обоих основных способов модификации катализатора.

Первый способ – модификация цеолитов фосфором. Она снижает общую кислотность цеолитов HREY и HZSM-5 с 2131 до 1460 и с 854 до 282 мкмоль NH_3/г соответственно, одновременно уменьшая число сильных кислотных центров [87]. Следствием является рост выхода олефинов C_3 и C_4 при крекинге гидроочищенного вакуумного газойля с 20,9 до 26,5–30,1 масс. %, но конверсия при этом падает с 80,3 до 74,2–76,6 масс. %, а выход бензина – с 41,0 до 26,0–35,1 масс. % [87]. Одновременно снижается выход кокса – с 4,9 до 3,2–3,8 масс. % [87].

Второй способ – уменьшение размера кристаллитов цеолита. Введение в состав катализатора субмикронного цеолита Y с размером кристаллитов 28 нм вместо 42 нм и средним размером частиц 0,9 мкм вместо 4,0 мкм снижает содержание кокса на катализаторе на 0,2–0,4 % масс. и повышает выход легкого газойля, однако активность такого катализатора оказывается ниже, чем у образца на основе обычного ультрастабильного цеолита [85]. Механизм подтверждается изменением отношения парафины/олефины в газовой фракции: при изоконверсии 60,0 масс. % оно составляет 0,79 для катализатора с обычным цеолитом и 0,67–0,68 для субмикронных образцов, что указывает на подавление бимолекулярных реакций переноса водорода при уменьшении размера кристаллитов [85].

Оба способа, таким образом, приводят к одному результату: снижение коксовой нагрузки на регенератор примерно на четверть-треть достигается ценой потери 4–6 % конверсии. Изменение рецептуры катализатора меняет тепловой баланс реакторно-регенераторного блока независимо от состава сырья.

Термостабильность и механическая прочность. Условия эксплуатации катализатора определяются циклическим воздействием высокой температуры в

присутствии водяного пара. Снижение активности катализатора в процессе эксплуатации во многом связано с необратимыми изменениями его структуры, которые наблюдаются уже при первых циклах высокотемпературного воздействия. В присутствии водяного пара происходит миграция кремнезема, уменьшается пористость аморфного алюмосиликата и частично разрушаются участки цеолита, недостаточно стабилизированные лантаноидами. При этом снижение активности сопровождается уменьшением удельной поверхности и объема пор катализатора, а также увеличением его кажущейся плотности [84].

Для оценки гидротермальной устойчивости катализаторов применяются методы ускоренных испытаний. Обычно образцы обрабатывают 100 % водяным паром при температуре 788 °C в течение 5 ч [75, 85, 87] или при 760 °C [86]. Температуры испытаний превышают рабочие температуры промышленных регенераторов, поскольку за относительно короткое время необходимо воспроизвести изменения структуры катализатора, возникающие при многократных циклах эксплуатации. Поэтому результаты таких испытаний нельзя напрямую сопоставлять с условиями промышленной регенерации.

После гидротермальной обработки удельная поверхность катализаторов уменьшается с 228–239 до 105–145 $м^2/г$, что составляет 44–62 % первоначальных значений. Объем микропор при этом снижается с 0,073–0,077 до 0,033–0,049 $см^3/г$ [85]. Применение стабилизирующих добавок позволяет уменьшить изменения пористой структуры. Например, после обработки при 760 °C объем микропор цеолита HZSM-5 снижается на 9,1 % – с 0,066 до 0,060 $см^3/г$. Для цеолита, модифицированного фосфором, уменьшение составляет 1,8 % – с 0,056 до 0,055 $см^3/г$ [86].

Механическая прочность катализатора влияет на сохранение размера частиц при их циркуляции между реактором и регенератором. Для оценки устойчивости частиц к разрушению используется индекс истираемости, который для промышленных катализаторов и добавок обычно составляет 3–5 при среднем размере частиц 70–100 мкм. В работе [93] исследован катализатор со средним размером частиц 71 мкм, индексом истираемости по ASTM D5757, равным 3, и

кажущейся насыпной плотностью 0,78 г/см^3. В его составе отсутствуют частицы размером менее 20 мкм, доля частиц менее 40 мкм составляет 4 %, а менее 80 мкм – 67 %.

Однако именно те решения, которые улучшают коксовую селективность при переработке остаточного сырья, ухудшают прочность: для катализаторов с содержанием субмикронного цеолита 10 и 20 % масс. индекс истираемости составляет 22,0 и 30,1 % против 10,5 % для эталонного образца, а кажущаяся насыпная плотность снижается с 0,69 до 0,60–0,62 г/см^3 [85]. Авторы прямо заключают, что промышленное применение таких катализаторов требует дальнейшей работы по снижению истираемости [85].

Значение этого вывода выходит за рамки материаловедения. Истирание катализатора порождает фракцию частиц, размер которых ниже границы улавливания циклонами, и тем самым определяет безвозвратные потери катализатора. Следовательно, выигрыш в коксовой селективности, полученный за счет уменьшения размера кристаллитов, оплачивается ростом уноса – то есть перекладывается на систему разделения регенератора.

Изменение плотности частиц при этом напрямую меняет условия псевдоожижения слоя. Свежие катализаторы характеризуются кажущейся насыпной плотностью 0,60–0,78 г/см^3 [85, 93], для отечественных катализаторов серии «Люкс» она составляет 680–720 кг/м^3 [68], тогда как равновесные катализаторы промышленных установок имеют среднюю насыпную плотность 0,83–0,93 г/см^3 при удельной поверхности 119–179 м^2/г и объеме пор 0,39 см^3/г [90]. Рост плотности отражает описанное выше уплотнение структуры при пропарке, и расчет гидродинамики регенератора должен опираться на характеристики равновесного, а не свежего катализатора.

Отдельного уточнения требует выбор характерного размера частиц. Полное распределение частиц промышленного катализатора охватывает диапазон приблизительно от 28 до 139 мкм [90], что согласуется с типовым интервалом 35–150 мкм [69]. Средний размер частиц составляет около 70 мкм [85], 60–80 мкм [89] или 70–100 мкм [93] в зависимости от марки. Однако для расчета скорости начала

псевдоожижения используется не среднеарифметический размер, а диаметр Заутера, описывающий сферу с тем же отношением объема к поверхности, что и у реальной частицы; для промышленных равновесных катализаторов он составляет 43,41–67,49 мкм [90]. Поскольку диаметр частицы входит в число Архимеда в третьей степени, выбор усредняющей характеристики существенно влияет на результат расчета.

Устойчивость к отравлению металлами. Никель и ванадий поступают на катализатор в составе металлоорганических соединений – преимущественно порфиринов, координированных с полиядерными ароматическими структурами внутри асфальтеновых мицелл размером 4–5 нм [84]. Механизмы их воздействия принципиально различны и реализуются на разных стадиях цикла.

Никель выступает катализатором дегидрирования, повышая выход водорода и кокса; при этом он не считается основным фактором потери каталитической активности [89, 92]. По дегидрирующей активности никель до десяти раз превосходит ванадий [84].

Ванадий, напротив, разрушает цеолит необратимо, изменяя текстуру катализатора вплоть до разрушения структуры молекулярного сита [92], и происходит это именно в регенераторе. Осаждаясь преимущественно в состоянии +4, при выжиге кокса ванадий окисляется до +5 с образованием V_2O_5 [84, 89]. Температура плавления $V2O_5$ составляет 690 °C, что ниже типичной температуры регенератора FCC, равной 720 °C [89]. В присутствии водяного пара образуется летучая ванадиевая кислота по реакции $V_2O_5(тв) + 3H_2O(пар) \rightarrow 2H_3VO_4(пар)$, для протекания которой необходимы одновременно и пар, и кислород [89]. Образовавшаяся кислота атакует алюмосиликатный каркас, извлекая алюминий из структуры, а также взаимодействует с редкоземельным стабилизатором с образованием ванадата лантана $LaVO_4$ [84]. Существенно, что редкоземельный компонент при этом не вымывается, а химически связывается, и катализатор не может быть возвращен в исходное состояние вследствие необратимого химического изменения цеолита [84].

Натрий действует по трем независимым механизмам: нейтрализует кислотные центры катализатора, разрушает цеолитный компонент и матрицу совместно с ванадием, а также образует с осажденным на поверхности ванадием легкоплавкие эвтектики, снижающие термостабильность катализатора [66, 92]. Последний механизм существенен для настоящей работы, поскольку реализуется при температурах регенерации. Содержание натрия в сырье, в связи с этим ограничивают уровнем не более 5 мг/кг [66].

Железо осаждается на поверхности частиц, образуя узелковые структуры и оксидный слой, препятствующий диффузии углеводородных молекул к активным центрам, снижает число кислотных центров и способно нарушать псевдоожижение катализатора [89, 92]. Равновесные катализаторы, работающие на тяжелом сырье, содержат до 0,94 % масс. железа и 0,35 % масс. натрия [90].

Стратегии противодействия отравлению сводятся к трем направлениям: ограничению содержания металлов в сырье, модификации пористой структуры катализатора и введению пассиваторов, причем наиболее широко применяется последнее [92]. Основные оксиды редкоземельных элементов нейтрализуют ванадиевую кислоту с образованием ванадатов по реакции $RE2O_3 + 2H_3VO_4 \rightarrow 2REVO_4 + 3H2O$, препятствуя быстрому гидролизу цеолитного каркаса [89]. Испытаны ловушки на основе $La2O_3$, CeO2, $LaPO_4$, MgO, CaO и титанатов; ванадиевая стойкость цеолитов убывает в ряду $LaPO_4$-USY > Ce-USY > La-USY > USY, а наилучшие результаты по улавливанию ванадия показали смеси CeO2 и MgO [89]. Для пассивации никеля используется сурьма, вводимая в сырье в виде маслорастворимого металлоорганического соединения в количестве до 0,5 % масс. на катализатор [84]. Недостатком всех подобных решений является увеличение общего содержания металлических отложений, ускоряющее закупорку пор [84], и первоначальное снижение активности вследствие разбавления активной фазы [89].

Влияние металлов на состав дымовых газов регенерации. Отдельного рассмотрения заслуживает эффект, непосредственно затрагивающий тепловой баланс регенератора. Никель проявляет каталитическую активность в самом регенераторе, приводя к образованию значительных количеств диоксида углерода,

и переработка сырья с высоким содержанием никеля способна снижать производительность установки, поскольку окисление углерода до CO_2 выделяет примерно в 3,5 раза больше теплоты, чем окисление до CO [89]. Тем самым соотношение CO и CO_2 в продуктах выжига оказывается зависящим не только от режима регенерации и наличия промоторов дожига, но и от накопленного на катализаторе никеля, а вместе с этим соотношением меняется и тепловыделение в плотной фазе.

Способность к многократной регенерации определяется не только химической стойкостью катализатора, но и реакционной способностью самого кокса, которая неоднородна. Отложения на катализаторе представлены тремя формами: прочно, но обратимо связанными ароматическими углеводородами, включая полиядерные; продуктами термического отщепления асфальтеновых кластеров, связанными на сернистых центрах поверхности; и полиядерными ароматическими мезофазными кристаллами, образующимися из асфальтенов [84]. Полимерный кокс относительно инертен и не удаляется полностью при периодическом декоксовании, вследствие чего вносит вклад в закупорку пор [84]. Целевым показателем регенерации является снижение содержания углерода на катализаторе примерно до 0,2 % [84].

Температурный режим регенерации претерпел за историю процесса существенную эволюцию, что необходимо учитывать при сопоставлении литературных данных. Для установок, описанных в источниках 1960–1980-х гг., регенерация проводилась при 560–600 °C [84]; термочувствительность катализаторов того периода ограничивала температуру регенератора уровнем около 590 °C [90]. Современные отечественные данные указывают диапазоны 636–670 °C [66] и 650–700 °C [69], пилотные исследования проводятся при 610–620 °C [90], тогда как в зарубежной практике полного дожига типичная температура регенератора составляет 720 °C [89], а температура регенерированного катализатора достигает 677–760 °C [88]. Расхождение отражает не противоречие источников, а различие режимов – неполного и полного дожига монооксида углерода – и должно оговариваться при выборе расчетного режима.

Ограниченность температуры регенерации как параметра управления. Принципиально, что температура регенератора не является свободно задаваемой величиной. Она, как и отношение катализатор/сырье, определяется тепловым балансом установки и потому изменяема лишь в ограниченном рабочем окне; расширение этого окна достигается конструктивными решениями – установкой холодильников катализатора, переходом на двухступенчатую регенерацию или увеличением производительности воздуходувки [90]. Количественно ограничение выражается в том, что отношение катализатор/сырье в стандартных установках не превышает 4–10 именно вследствие ограничений теплового баланса [88].

Существуют технологические приемы, позволяющие частично обойти это ограничение. Возврат части закоксованного катализатора в лифт-реактор минуя регенерацию снимает привязку кратности циркуляции к тепловому балансу: при содержании кокса на регенерированном катализаторе около 0,01 масс. % смесь равных долей закоксованного и регенерированного катализатора содержит 0,27–0,35 масс. % кокса, что снижает температуру катализатора на входе в реактор на 28–83 °C [88]. Однако применение такого подхода не позволяет полностью снизить нагрузку на регенератор, поэтому необходимо учитывать его влияние на тепловой и гидродинамический режимы аппарата. Кроме того, производительность установки ограничивается пропускной способностью циклонных устройств. При увеличении выхода сухого газа возрастает скорость газового потока в циклонах реактора, что может потребовать снижения жесткости технологического режима. Увеличение выхода кокса, в свою очередь, приводит к повышению тепловой нагрузки регенератора и температуры циркулирующего катализатора, ограничивая возможность дальнейшего увеличения конверсии сырья [93].

В рассмотренных литературных источниках достаточно подробно изучены требования к катализаторам, применяемым для переработки тяжелых нефтяных остатков. Для снижения влияния загрязняющих металлов разработаны специальные добавки, применяются цеолиты, модифицированные фосфором, и катализаторы с уменьшенным размером кристаллитов. При этом эффективность разработанных материалов оценивается преимущественно по их удельной

поверхности, кислотным свойствам, устойчивости к воздействию ванадия и механической прочности. Влиянию изменения состава катализатора на условия работы регенератора в литературе уделяется меньше внимания.

Изменение свойств катализатора может сопровождаться дополнительными трудностями при эксплуатации оборудования. Например, уменьшение размера кристаллитов цеолита способствует снижению выхода кокса, но одновременно может приводить к увеличению индекса истираемости приблизительно в три раза [85]. В результате возрастает образование мелких частиц катализатора, увеличивается их унос из псевдоожиженного слоя и нагрузка на циклоны. Использование пассиваторов металлов также имеет определенные недостатки, связанные с накоплением неактивных отложений и возможной закупоркой пор катализатора [84]. При получении повышенного выхода легких олефинов требуется увеличение жесткости режима крекинга, что сопровождается дополнительным коксообразованием и повышением тепловой нагрузки регенератора. Поэтому при выборе катализатора необходимо учитывать не только его активность и селективность, но и влияние на работу реакторно-регенераторного блока.

Рассмотренные особенности катализаторов и перерабатываемого сырья предъявляют определенные требования к условиям работы регенератора. При изменении количества поступающего кокса необходимо обеспечивать требуемую степень его выжига и поддерживать температуру в допустимых пределах. При этом следует учитывать возможность локальных перегревов, гидротермальной дезактивации цеолита и отрицательного воздействия соединений ванадия. Отдельное значение имеют условия дожига монооксида углерода и отделения частиц катализатора от дымовых газов. В процессе эксплуатации гранулометрический состав катализатора изменяется вследствие истирания, что влияет на величину его уноса и работу циклонных устройств. Решение указанных задач требует учета распределения воздуха, гидродинамики псевдоожиженного слоя и тепловых процессов в регенераторе. Для совместного расчета этих

параметров необходимо математическое описание, учитывающее особенности конструкции и условия эксплуатации промышленного аппарата.

1.5 Подходы к моделированию процесса регенерации в реакторе со стационарным и кипящим слоем катализатора

Работа реакторно-регенераторного блока каталитического крекинга во многом зависит от условий регенерации катализатора. В регенераторе происходит выжиг коксовых отложений, образовавшихся на поверхности и внутри пор частиц в процессе крекинга. После удаления кокса катализатор возвращается в реактор. При этом условия регенерации влияют на температуру циркулирующего катализатора, восстановление его активности и устойчивость работы установки.

Выжиг кокса относится к гетерогенным процессам, скорость которых зависит не только от химической реакции, но и от переноса кислорода к поверхности частиц и его диффузии внутри пор катализатора. Поэтому при расчете скорости окисления необходимо учитывать кинетику реакции, внешний массообмен и внутрипоровую диффузию [94]. Реакции окисления кокса сопровождаются выделением значительного количества теплоты. Неравномерное распределение температуры в слое может приводить к локальным перегревам, ускоренному снижению активности и повреждению катализатора. В связи с этим при моделировании регенерации необходимо определять распределение температуры по объему слоя и ее максимальные значения [94].

Для расчета процесса регенерации применяются математические модели аппаратов со стационарным и псевдоожиженным слоем катализатора. Они отличаются способом описания движения газовой и твердой фаз, учитываемыми процессами переноса и принятыми допущениями. Модели стационарного слоя ориентированы преимущественно на расчет температурных и концентрационных градиентов в условиях ограниченного перемешивания и выраженного внутригранульного переноса. Для псевдоожиженного слоя, напротив, требуется учитывать межфазную гидродинамику, интенсивный тепло- и массообмен и изменение температуры и состава газовой фазы по высоте аппарата.

Моделирование регенерации в стационарном слое.

Для регенераторов со стационарным слоем применяются модели, описывающие тепловые и концентрационные поля с учетом диффузии кислорода и теплопереноса. В работе [94] предложена двумерная (по длине слоя и по радиусу гранулы) двухтемпературная (раздельно для газовой и твердой фаз) модель, учитывающая реакцию горения кокса на внутренней поверхности гранулы, тепло- и массообмен между потоком газа и поверхностью катализатора, перенос внутри гранулы и осевую теплопроводность слоя.

Тепловой баланс гранулы катализатора записывается в виде

$$\gamma_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = -\alpha S_p \left(T_p - T_g\right) + \lambda_l \frac{\partial^2 T_p}{\partial l^2} + \frac{1}{V} \int_V' W Q dV\,, \qquad (1.1)$$

где γ_p – теплоемкость катализатора (Дж/Кг·К);

α – коэффициент теплоотдачи (Вт/м^2·К);

λ_l – коэффициент теплопроводность слоя (Вт/м/К);

W – скорость горения кокса (кг_кокса/(кг_катализатора/с));

Q – теплота реакции (Дж/кг).

Собственная скорость горения кокса задается уравнением Аррениуса первого порядка по кислороду и по коксу [94]:

$$W = -k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) C_{o_2}\, \theta_p, \qquad (1.2)$$

где θ_p – концентрация кокса (кг$_{кокса}$/кг$_{кат.}$);

C_{o_2} – концентрация кислорода в порах катализатора;

k_0 – предэкспоненциальный множитель;

E_A – энергия активации.

Параметры модели определены в [94] двумя независимыми методами – по данным регенерации в лабораторном реакторе и по данным термического анализа, – давшими близкие значения: энергия активации 129,6 и 130,0 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель 1,5·10^9 мин$^{-1}$, теплота реакции 25 500 кДж/кг, температура начала горения кокса (точка воспламенения) около 350 °С.

Совпадение результатов двух методов авторы рассматривают как подтверждение надежности определения констант.

Основной результат работы [94] состоит в обнаружении двух принципиально различных динамических режимов выжига, определяемых соотношением начальной температуры катализатора и температуры входящего газа. Если температура газа на входе не ниже начальной температуры катализатора, в слое формируется относительно резкий фронт реакции – «фронтальная тепловая волна», перемещающаяся в направлении фильтрации потока и обеспечивающая плавный разогрев слоя до максимальной температуры, определяемой адиабатическим разогревом.

Если температура поступающего газа ниже начальной температуры катализатора, характер распространения фронта горения изменяется. Поступающий газ охлаждает слой, поэтому выжиг кокса происходит преимущественно вблизи наружной поверхности гранул. При этом теплота выделяется в сравнительно узкой зоне, которую называют «пиковой волной горения». Температура в этой области может превышать расчетное значение для адиабатического режима.

При начальной температуре катализатора 350–400 °C и температуре подаваемого газа 300 °C превышение над адиабатической температурой достигает 160–175 °C. Максимальный разогрев слоя при этом примерно в 2,6 раза выше адиабатического. Так, при температуре входящего газа 350, 325 и 300 °C максимальная температура слоя составляет 450, 480 и 547 °C соответственно. В таком режиме фронт горения постепенно перемещается от поверхности гранулы к ее центру. Однако при снижении температуры частицы ниже температуры воспламенения окисление прекращается. В результате наружная часть гранулы освобождается от кокса, тогда как в ее центральной области часть коксовых отложений остается невыгоревшей.

Авторы [94] указывают, что подобный эффект ранее практически не рассматривался, однако был зафиксирован при эксплуатации промышленного реактора.

Дополнительное развитие анализа тепловой устойчивости таких систем представлено в монографии [96], где методом бифуркационного анализа исследованы стационарные решения уравнений материального и теплового балансов. Установлено, что при определенных сочетаниях расхода окислителя, количества кокса и интенсивности теплопереноса возможно существование нескольких устойчивых состояний, разделенных областью тепловой неустойчивости. Причиной такого поведения является нелинейная зависимость скорости окисления от температуры, вследствие которой возможен переход между различными режимами с резким изменением температуры катализатора.

Границы применимости результатов. Непосредственно переносить выводы, полученные для стационарного слоя, на регенератор каталитического крекинга некорректно. В работе [94] исследовался хром-магниевый катализатор процесса фторирования, существенно отличающийся по составу и свойствам от катализатора крекинга. Кроме того, расчеты проводились для цилиндрических гранул размером 8×12 мм с эквивалентным радиусом 4,5 мм, тогда как катализатор каталитического крекинга представляет собой микросферический материал с характерным диаметром частиц порядка 60–70 мкм.

Тем не менее результаты [94] позволяют обосновать принятое далее допущение. Показано, что относительный перегрев слоя уменьшается по мере снижения радиуса гранулы от 4,5 до 2,25 и 1,25 мм, что связано с увеличением удельной поверхности и интенсификацией тепло- и массопереноса. При переходе к микросферическим частицам каталитического крекинга, размеры которых меньше более чем на порядок, влияние внутригранульных градиентов температуры и концентрации кислорода должно существенно снижаться. Это позволяет в рамках рассматриваемой модели пренебречь распределением параметров по радиусу частицы и перейти к одномерному описанию процесса по высоте аппарата, принимая частицу термически однородной. По той же причине механизм поверхностного горения с сохранением непрореагировавшего кокса в ядре, характерный для крупногранульных систем, для микросферического катализатора в псевдоожиженном слое не рассматривается.

Моделирование регенерации в псевдоожиженном слое. Теоретической основой описания таких систем служит двухфазная модель псевдоожижения, согласно которой газовый поток разделяется между пузырьковой и эмульсионной фазами, а газ, подаваемый сверх расхода минимального псевдоожижения, преимущественно проходит через слой в виде пузырей [101]. На этой основе построено большинство инженерных моделей регенераторов, различающихся принятыми представлениями о движении фаз, степени перемешивания газа и интенсивности межфазного переноса [101].

Наиболее полная реализация этого подхода изложена в [95], где рассматривается движение пузыря с окружающими его облаком и кильватерным следом и эмульсионной фазой, рассчитываются размер и скорость подъема пузырей и коэффициенты межфазного переноса. Обмен между облаком и эмульсией оценивается по теории проникновения Хигби, исходящей из кратковременности контакта и ограниченности времени диффузионного обмена. Баланс компонента в пузырьковой фазе по высоте слоя записывается как

$$u_b \frac{dC_b}{\partial z} = -K_{be}(C_b - C_e), \tag{1.3}$$

где C_b, C_e – концентрации компонента в пузырьковой и эмульсионной фазах;

K_{be} – коэффициент межфазного массопереноса (1/с);

u_b – эффективная скорость подъема пузырей (м/с).

Межфазный теплообмен описывается аналогичным по структуре соотношением, в которое входит самостоятельный коэффициент теплопереноса пузырь–эмульсия K_be, Вт/(м^3·К):

$$\frac{dT_b}{\partial z} = \frac{K_{be}\alpha}{u_b \rho_b C_{p,b}}(T_b - T_e). \tag{1.4}$$

Двухфазная модель Кунии–Левеншпиля лежит в основе большинства инженерных расчетов псевдоожиженных систем и широко используется при моделировании регенераторов каталитического крекинга. Одной из первых моделей, в которых учитывалось разделение псевдоожиженного слоя на пузырьковую и эмульсионную фазы, стала Bubble Assemblage Model,

разработанная Като и Вэном [97]. Авторы предложили рассматривать слой как последовательность отдельных расчетных ячеек, состоящих из газового пузыря и окружающей его эмульсионной области. Для каждой ячейки составляются уравнения теплового и материального балансов с учетом обмена между фазами. Такой способ расчета позволяет определять изменение температуры и состава газа по высоте аппарата.

В последующих исследованиях больше внимания стало уделяться движению газа непосредственно над газораспределительной решеткой. В этой части аппарата воздух поступает в слой в виде струй, скорость которых значительно превышает скорость минимального псевдоожижения. Избыточный расход газа в основной части слоя проходит преимущественно через пузырьковую фазу. В модели [101] для струйной области принято осевое движение газа с радиальным перемешиванием, тогда как эмульсионная фаза рассматривается в приближении идеального смешения. Выше струйной зоны используется обычная двухфазная схема. Согласно полученным результатам, вблизи решетки скорости химических реакций выше, чем в остальной части слоя. Это объясняется более интенсивным контактом воздуха с частицами катализатора [101].

В работе [98] исследована возможность применения модели идеального смешения для расчета промышленного регенератора нефтеперерабатывающего завода La Plata компании YPF в Аргентине. Авторы исходили из предположения, что поступающий воздух полностью участвует в контакте с катализатором и не проходит через слой в обход основной массы твердой фазы. Полученная модель достаточно хорошо описывала работу аппарата, включая область газораспределителя. Расчеты позволили выделить два режима регенерации. В первом остаточное содержание кокса зависит главным образом от его начального количества на катализаторе, во втором определяющим становится расход подаваемого кислорода. Однако результаты последующих исследований [101] показали, что приближение идеального смешения может давать завышенную оценку контакта газа с катализатором, поскольку в реальном псевдоожиженном слое присутствует разбавленная пузырьковая область.

Более простая расчетная схема представлена в работе [99], где регенератор разделен на плотный псевдоожиженный слой и пространство над ним. Для каждой области составлены материальный и тепловой балансы, учитывающие выжиг кокса, дожиг монооксида углерода, тепловыделение при протекании реакций и количество поступающего воздуха. Температура рассчитывается отдельно для каждой зоны без определения ее пространственного распределения внутри них. В модели [100] рассмотрены не только установившиеся условия работы промышленного регенератора, но и переходные процессы, возникающие при пуске установки или изменении технологических параметров.

Более подробное описание гидродинамики приведено в исследовании промышленного регенератора Petrobras [101]. В нем отдельно рассматриваются струйная зона над газораспределительной решеткой и плотный слой катализатора, состоящий из пузырьковой и газотвердой эмульсионной фаз. При расчете струй учитываются их расширение, взаимное слияние, параметры поступающего газа и катализатора. Кроме того, предусмотрено наличие участков между соседними струями, в которых газообмен затруднен. Ниже области слияния струй могут образовываться застойные зоны, где скорость химических реакций крайне мала. Выше этой области происходит интенсивное перемешивание газа с катализатором, а порозность приближается к значению, соответствующему минимальному псевдоожижению.

В модели Petrobras [101] используется кинетическая схема, включающая несколько реакций окисления. Помимо образования CO и CO_2 при выжиге углерода, рассматриваются гетерогенное окисление CO на поверхности катализатора, его гомогенный дожиг в газовой фазе и окисление водорода, содержащегося в коксе. Влияние принятой кинетической схемы хорошо прослеживается по результатам расчетов. При учете только реакций окисления кокса конверсия углерода составляет 11,4 %, кислорода – 10,5 %, а расчетная температура достигает 792,1 К. После включения остальных реакций конверсия углерода возрастает до 19,3 %, кислорода – до 23,0 %, а температура повышается до 826,1 К. Различия связаны с дополнительным выделением теплоты при

окислении CO и водородной составляющей кокса. Поэтому исключение этих реакций из кинетической схемы может приводить к ошибкам при определении температурного режима регенератора [101].

В той же работе исследовано влияние конструкции газораспределителя на протекание регенерации. При угле раскрытия струй 15° расчетная конверсия углерода составляет 6,2 %, а при увеличении угла до 35° достигает 12,6 %. Если исключить образование застойных зон, конверсия возрастает до 19,3 % [101]. Для уменьшения объема таких участков авторами предложен газораспределитель, состоящий из основных труб, ответвлений и направленных вниз эжекторных элементов. Такая конструкция предназначена для улучшения распределения воздуха в нижней части слоя. Проверка модели проводилась с использованием данных промышленного регенератора высотой 4,3 м и диаметром 11,89 м. Газораспределительная решетка аппарата имела 1449 отверстий диаметром 19,05 мм. Рассмотрено пять режимов работы при содержании кокса на поступающем катализаторе 0,0067–0,0083 кг/кг и его температуре 789–813 К. Изменение параметров пузырьковой фазы по высоте слоя рассчитывалось численным методом Рунге–Кутты [101].

В отличие от моделей, основанных на усредненных характеристиках фаз, метод дискретных элементов позволяет рассчитывать движение отдельных частиц. В работе [102] он применен для исследования перемещения твердой фазы в аппарате. Рассматривались время пребывания частиц около стенок, частота их столкновений и характер движения по высоте слоя. Также исследовалось влияние размера частиц и скорости газа на структуру потока. Результаты подобных расчетов могут использоваться для оценки допущений, принимаемых при описании движения катализатора в более простых моделях. Однако моделирование большого количества отдельных частиц требует значительных вычислительных ресурсов, что затрудняет применение метода к промышленным регенераторам.

Сопоставление моделей. Рассмотренные математические модели различаются прежде всего способом описания движения катализатора и газового потока. Для аппаратов со стационарным слоем обычно принимается ограниченное

перемешивание твердой фазы, а основное внимание уделяется процессам внутри гранул катализатора. Скорость выжига кокса в этом случае во многом определяется диффузией кислорода в поровом пространстве и зависимостью скорости химической реакции от температуры. При исследовании таких систем установлена возможность повышения температуры слоя выше адиабатического значения при подаче относительно холодного газа [94]. Кроме того, показано, что при определенных условиях могут существовать несколько устойчивых температурных состояний [96]. Модели этого типа применимы преимущественно к крупногранульным катализаторам и периодическим процессам регенерации.

При расчете регенераторов с псевдоожиженным слоем необходимо учитывать движение газа в пузырьковой и эмульсионной фазах, поскольку условия их взаимодействия влияют на скорость выжига кокса. В более подробных моделях отдельно рассматривается поступление воздуха через газораспределительную решетку, расширение и слияние струй, а также образование участков с недостаточным газообменом. Кинетическая схема может включать как окисление кокса, так и гомогенный и гетерогенный дожиг CO. Температура, концентрации газовых компонентов и другие параметры при этом определяются по высоте псевдоожиженного слоя.

Несмотря на различия в построении моделей, в большинстве рассмотренных работ используются сходные упрощения. Теплофизические характеристики катализатора обычно принимаются постоянными, без учета изменения его структуры и размеров частиц в процессе эксплуатации. Образование мелкой фракции вследствие истирания, ее унос из аппарата и возврат катализатора из циклонов также, как правило, не рассматриваются. Расчетная область часто ограничивается плотным слоем или пространством над ним [99]. Для описания кинетики используются параметры, полученные при определенном составе коксовых отложений, поэтому изменение их свойств при переходе на другое сырье непосредственно в расчетах не отражается. Распределение воздуха нередко принимается равномерным либо определяется по усредненным характеристикам струй, без подробного учета конструкции газораспределителя конкретного

аппарата [101]. В результате влияние изменения коксовой нагрузки, особенностей движения газовой и твердой фаз и работы циклонных устройств на тепловой режим промышленного регенератора оказывается исследованным не в полной мере.

Поэтому масштаб рассматриваемых процессов должен определять и структуру модели. Для анализа внутригранульных явлений в стационарных слоях оправдано использование пространственно детализированных моделей, описывающих распределение параметров внутри гранулы и по высоте слоя. Для промышленного регенератора с псевдоожиженным микросферическим катализатором более обоснованным является двухфазный или многозонный подход, учитывающий реальную геометрию аппарата и неравномерность подачи воздуха.

Обоснование выбора подхода в настоящей работе. Объектом моделирования является регенератор с псевдоожиженным слоем микросферического катализатора, поэтому модели стационарного слоя не соответствуют его гидродинамической структуре. Вместе с тем установленная в [94] зависимость относительного перегрева от размера гранулы позволяет принять, что для частиц катализатора крекинга внутригранульные градиенты температуры и концентрации кислорода малы по сравнению с межфазными и осевыми изменениями параметров. Это позволяет отказаться от координаты по радиусу частицы и использовать одномерную постановку по высоте аппарата при раздельном описании температур газовой и твердой фаз.

Разрабатываемая модель относится к классу двухфазных пузырьковых моделей и использует подход, восходящий к [95] и примененный к регенераторам каталитического крекинга в [98, 101]. Псевдоожиженный слой разделяется на пузырьковую и эмульсионную фазы, связанные межфазным тепло- и массообменом, а изменение концентраций и температур рассчитывается по высоте аппарата. При расчете процесса регенерации учитываются реакции окисления кокса с образованием CO и CO_2, а также последующий дожиг монооксида углерода в газовой фазе. Использование такой кинетической схемы позволяет учитывать теплоту, выделяющуюся при протекании каждой реакции. Необходимость

подобного подхода подтверждается результатами исследования [101], в котором показано влияние состава кинетической схемы на расчетную температуру регенератора. Для численного решения системы дифференциальных уравнений применяется метод Рунге–Кутты.

В разрабатываемой модели расчет не ограничивается областью плотного псевдоожиженного слоя. Помимо процессов выжига кокса, рассматриваются унос частиц катализатора и их отделение в циклонных устройствах. В большинстве рассмотренных работ эти процессы не учитываются совместно с работой регенератора. При описании подачи воздуха используется фактическая геометрия газораспределительной системы промышленного аппарата. Кроме того, расчеты регенератора связаны с моделью реакторного блока. Это позволяет учитывать влияние состава перерабатываемого сырья на количество и свойства образующегося кокса, а затем определять соответствующее изменение тепловой нагрузки регенератора. В ранее рассмотренных моделях характеристики поступающего на регенерацию кокса преимущественно задаются в качестве исходных данных.

1.5.1 Кинетико-термодинамическое моделирование процесса регенерации

При расчете процесса регенерации необходимо учитывать не только движение газа и катализатора в псевдоожиженном слое, но и скорость протекания химических реакций. От интенсивности окисления кокса зависит количество выделяющейся теплоты, а следовательно, распределение температуры по высоте аппарата и степень восстановления активности катализатора. В математической модели определяются температуры газовой и твердой фаз, концентрации кислорода, CO и CO_2, остаточное содержание кокса, время пребывания фаз и изменение давления по высоте слоя. Для расчета этих параметров кинетические уравнения должны рассматриваться совместно с уравнениями теплового и материального балансов.

При взаимодействии коксовых отложений с кислородом выделяется значительное количество теплоты, которое расходуется на нагрев газа и частиц

катализатора. Интенсивность тепловыделения зависит от состава кокса и скоростей отдельных реакций окисления. При их изменении меняются расход кислорода, температура слоя и полнота удаления коксовых отложений. Если выделяющаяся теплота не успевает отводиться из отдельных областей слоя, возможно повышение температуры выше допустимых значений. Это может сопровождаться неравномерным выжигом кокса и нарушением устойчивости работы регенератора. Поэтому при математическом описании процесса необходимо учитывать взаимное влияние скорости химических реакций и температурного режима аппарата.

Термохимия процесса. При рассмотрении окисления углерода обычно выделяют две параллельные реакции. Их тепловые эффекты определяются по стандартным энтальпиям образования веществ при температуре 298 К [103]:

$$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO, \Delta H = -110 \text{ кДж/моль} \quad (1.5)$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2, \Delta H = -393 \text{ кДж/моль} \quad (1.6)$$

и последующий дожиг монооксида углерода в газовой фазе:

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2, \Delta H = -283 \text{ кДж/моль} \quad (1.7)$$

При расчете теплового баланса регенератора необходимо учитывать различие между полным и неполным окислением углерода. При образовании CO_2 выделяется примерно в 3,6 раза больше теплоты, чем при образовании CO. При этом около 72 % общего теплового эффекта полного сгорания углерода приходится на последующий дожиг монооксида углерода. Поэтому для температурного режима регенератора имеет значение не только соотношение CO и CO_2 в дымовых газах, но и расположение зоны дожига. В зависимости от того, протекает реакция (1.7) в плотном слое или над ним, изменяется распределение выделяющейся теплоты по высоте аппарата.

Тепловые эффекты реакций (1.5)–(1.7) рассчитаны для чистого углерода в форме графита. Однако кокс, образующийся при каталитическом крекинге, имеет более сложный состав. Его основу составляют полиядерные ароматические структуры, содержащие также связанный водород. При регенерации водород

окисляется наряду с углеродом, выделяя дополнительное количество теплоты. В работе [101] показано, что включение этой реакции в кинетическую схему увеличивает расчетную конверсию углерода с 11,4 до 13,8 %, кислорода с 10,5 до 13,5 %. Температура в области газораспределительной решетки при этом повышается на 11 К. Водородная составляющая кокса окисляется быстрее углеродной, и к выходу из аппарата ее выжиг практически завершается [101]. По этой причине при составлении стехиометрических уравнений необходимо учитывать содержание водорода в коксовых отложениях.

Режим горения кокса. Кинетические исследования окисления углеродсодержащих отложений позволили выделить несколько режимов, различающихся степенью влияния диффузионных ограничений [104]. В кинетическом режиме скорость процесса определяется преимущественно химической реакцией на поверхности; во внешнедиффузионном – подводом кислорода из газовой фазы к поверхности частицы; во внутридиффузионном существенным становится перенос кислорода по ее поровому пространству.

Режим протекания реакции определяет вид кинетического уравнения и характер распределения температуры внутри частицы. Показано, что при температурах выше 700 °C регенерация закоксованного катализатора крекинга может переходить в область диффузионных ограничений, что подтверждается расчетом критерия Вайса–Прайтера и формой экспериментальных кривых температурно-программируемого окисления [107]. Для микросферического катализатора с характерным размером частиц 60–70 мкм внутридиффузионные ограничения выражены значительно слабее, чем для крупногранульных систем. Это позволяет в рассматриваемой модели принимать частицу термически однородной; количественное обоснование данного допущения приведено в разделе 1.5.

Кинетика окисления кокса. В инженерных расчетах широко используется двухреакционная кинетическая схема, предложенная в работе [105]. В соответствии с ней окисление кокса сопровождается параллельным образованием

монооксида и диоксида углерода. Скорости этих реакций определяются следующими выражениями:

$$r_1 = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \cdot C_{O_2}^{n_1}, r_2 = A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot C_{O_2}^{n_2} \quad (1.8)$$

Здесь r_1, r_2 – скорости образования CO и CO_2;

E_1, E_2 – соответствующие энергии активации, определенные как 146 и 112 кДж/моль.

Из соотношения энергий активации ($E_1 > E_2$) следует, что с повышением температуры относительный вклад образования монооксида углерода возрастает, в свою очередь, доля диоксида углерода снижается. Для расчета теплового баланса это имеет большое значение: соотношение CO/CO_2 определяется температурой в зоне выжига кокса и не может рассматриваться как независимый параметр. Повышение температуры регенерации смещает распределение продуктов в сторону CO, что соответствует меньшему выделению тепла в плотном слое.

Дальнейшие исследования, основанные на температурно-программируемом окислении промышленного катализатора каталитического крекинга, позволили уточнить кинетические параметры [107]. В работе сопоставлены степенная модель, аналогичная уравнению (1.8), и модель, учитывающая образование промежуточного поверхностного соединения C(O)H. Последняя точнее воспроизводила начальные участки термограмм, особенно при наличии слабоактивных центров. Полученные значения энергии активации составили 135–151 кДж/моль для образования CO и 112–183 кДж/моль для образования CO_2 в зависимости от условий эксперимента [107]. Сопоставимость независимых оценок – 146 кДж/моль по данным [105] и 135–151 кДж/моль по [107] для реакции образования CO – позволяет использовать данный диапазон как обоснованный ориентир при параметрической идентификации кинетической модели. Для обеих реакций характерны значения энергии активации одного порядка, преимущественно в диапазоне 110–185 кДж/моль. Существенное завышение энергии активации одного из маршрутов относительно другого приводит при рабочих температурах регенерации к практически полному подавлению

соответствующей реакции и, как следствие, к искажению расчетного соотношения CO/CO_2.

Более детализированные механистические модели учитывают образование промежуточных поверхностных комплексов. В работе [109] предложена семистадийная схема окисления кокса, включающая последовательное образование промежуточных соединений с участием кислорода и водорода, а также стадии адсорбции, активации, превращения и десорбции продуктов. В отличие от упрощенной двухреакционной схемы, образование CO и CO_2 здесь рассматривается не как совокупность независимых параллельных маршрутов, а как взаимосвязанный процесс, протекающий через поверхностные комплексы типа C(O)*, C(O)H и $C(OH)_2$. В число элементарных стадий входят

1. Адсорбция кислорода на активном центре:

$$O_2 + * \rightarrow 2O^* \tag{1.9}$$

2. Образование оксидного комплекса с углеродом:

$$C + O^* + * \rightarrow C(O)^* \tag{1.10}$$

3. Формирование CO и его десорбция:

$$C(O)^* \rightarrow CO + * \tag{1.11}$$

4. Взаимодействие с H_2O и образование гидроксильных структур:

$$C(O)^* + H_2O \rightarrow CO + 2OH^* \tag{1.12}$$

Детализированные механистические схемы применимы как при интерпретации лабораторных данных температурно-программируемого окисления, так и в инженерных расчетах процесса регенерации. Однако их использование требует определения большого числа кинетических параметров, что существенно усложняет идентификацию модели и ограничивает применение подобных подходов при расчете промышленных аппаратов.

Кинетика дожига монооксида углерода. Гомогенное окисление CO в газовой фазе исследовано в работе [106] в условиях турбулентного проточного реактора. По результатам экспериментов получено обобщенное кинетическое выражение следующего вида:

$$-\frac{d[CO]}{dt} = 10^{14,6} \exp\left(-\frac{40000}{RT}\right)[CO]^{1,0}[H_2O]^{0,5}[O_2]^{0,25} \qquad (1.13)$$

В выражении (1.13) энергия активации задана в кал/моль. Положительный порядок 0,5 по водяному пару указывает на участие пара в активации CO через образование гидроксильных радикалов; по данным [106], концентрация OH-радикалов в реакционной зоне превышает равновесное значение более чем на два порядка. Эксперименты проводились при атмосферном давлении в диапазоне температур 1030–1230 К, содержании воды 0,1–3,0 % и коэффициенте избытка топлива 0,04–0,5. Указанный температурный интервал заметно превышает рабочие температуры регенератора каталитического крекинга, поэтому использование выражения (1.13) в условиях регенерации связано с экстраполяцией за пределы области экспериментальной валидации. Это ограничение необходимо учитывать при интерпретации расчетных результатов и оценке достоверности модели.

Более близким к условиям регенерации катализатора крекинга является исследование [112]. В нем гомогенную составляющую дожига CO определяли при импульсной подаче монооксида и диоксида углерода и кислорода в лабораторный реактор при контролируемых температуре и давлении, тогда как выжиг кокса и каталитическое окисление CO исследовались на цеолитном катализаторе в том же микрокаталитическом реакторе. Показано, что догорание CO при регенерации включает как гомогенную, так и каталитическую составляющие. Их разделение существенно для расчета теплового режима: каталитическое окисление протекает преимущественно в плотной фазе, где выделяющаяся теплота непосредственно воспринимается катализатором, тогда как зона гомогенного дожига может смещаться в разбавленную фазу и надслоевое пространство.

Влияние водяного пара на дожиг CO неоднозначно. С одной стороны, его присутствие ускоряет гомогенное окисление за счет образования гидроксильных радикалов [106]. С другой стороны, при повышенном содержании водяного пара наблюдается ингибирование глубокого окисления до CO_2, а максимум скорости реакции смещается в область более высоких температур [109].

Поскольку водяной пар поступает в регенератор как из отпарной секции, так и в результате окисления водорода кокса, его концентрация не является независимо задаваемой величиной и должна рассчитываться в рамках модели.

Тепловой баланс и множественность режимов

Выжиг кокса – высокоэкзотермический процесс, суммарное тепловыделение которого на промышленной установке сопоставимо по порядку с тепловой мощностью крупного энергетического агрегата. В этих условиях нелинейная зависимость скорости реакции от температуры, выраженная экспоненциальным множителем уравнения Аррениуса, приводит к качественным особенностям поведения системы, не сводимым к плавному отклику на изменение параметров.

Первая из них – возможность перегрева, превышающего адиабатический. В [94] на основе двумерной двухтемпературной модели показано, что при подаче газа с температурой ниже начальной температуры катализатора выжиг локализуется вблизи внешней поверхности гранулы, поскольку слой охлаждается входящим потоком; это приводит к формированию узкой пиковой волны горения и к разогреву, превышающему адиабатический в 2,6 раза. Механизм обусловлен дисбалансом между подводом кислорода, тепловой инерцией катализатора и локальной кинетикой; для крупногранульных систем его следствием является неполный выжиг с сохранением кокса в ядре гранулы.

Вторая особенность заключается в возможности существования нескольких стационарных состояний. В работе [108] при исследовании промышленной установки с двухступенчатой регенерацией установлено, что изменение температуры газа, содержания кокса и расхода воздуха может приводить к возникновению нескольких устойчивых режимов. Один из них характеризуется сравнительно низкой температурой и неполным выжигом кокса, другой более высокой температурой и большей степенью регенерации. Между ними находится область тепловой неустойчивости. Подобные результаты получены и при бифуркационном анализе аппаратов с неподвижным слоем [96]. Это означает, что даже постепенное изменение технологических параметров может вызвать резкий переход от одного режима к другому с соответствующим изменением температуры

и остаточного содержания кокса. На свойства катализатора влияет также предшествующая история его эксплуатации. По экспериментальным данным [110], свежий катализатор теряет активность быстрее, чем регенерированный, а после трех последовательных циклов регенерации наблюдается снижение кажущейся энергии активации реакций крекинга. Следовательно, кинетические характеристики процессов в реакторе и регенераторе зависят от состояния катализатора, которое изменяется в ходе его эксплуатации.

Для более подробного исследования распределения температуры в аппарате применяются методы вычислительной гидродинамики. Трехмерное моделирование горения кокса в плотном псевдоожиженном слое показало возможность образования участков локального перегрева, преимущественно в нижней части регенератора и вблизи его стенок при недостаточном теплоотводе [111]. Однако такие расчеты требуют значительных вычислительных ресурсов, особенно при исследовании большого числа технологических режимов. Поэтому CFD-моделирование чаще применяется для изучения пространственного распределения параметров и уточнения допущений, используемых в инженерных моделях.

На основании рассмотренных исследований можно выделить основные требования к кинетическому блоку разрабатываемой математической модели регенератора.

Кинетическая схема должна предусматривать полное и неполное окисление кокса с образованием CO_2 и CO, а также последующий дожиг монооксида углерода. Как показано в работе [101], исключение отдельных реакций приводит к занижению расчетных значений конверсии и температуры. При этом соотношение CO и CO_2 влияет не только на количество выделяемой теплоты, но и на ее распределение по высоте аппарата. Кроме того, при составлении стехиометрических уравнений необходимо учитывать содержание водорода в коксовых отложениях, поскольку реальный кокс не состоит исключительно из углерода.

Энергии активации реакций образования CO и CO_2 находятся в сопоставимых диапазонах и составляют 135–151 и 112–183 кДж/моль соответственно [105, 107]. Эти значения могут использоваться при подборе кинетических параметров модели. Вместе с тем необходимо учитывать, что значительное различие между принятыми параметрами способно изменить соотношение скоростей реакций при рабочих температурах регенерации и, соответственно, повлиять на расчетный состав продуктов окисления.

Отдельно необходимо рассматривать кинетику гомогенного дожига CO. Кинетическое уравнение, приведенное в работе [106], получено для температур 1030–1230 К. При использовании этой зависимости для расчета промышленного регенератора она применяется за пределами экспериментально исследованного диапазона. Поэтому предпочтительно использовать кинетические данные, полученные непосредственно для процессов каталитического крекинга [112], либо учитывать возможную погрешность такой экстраполяции при оценке результатов.

Тепловой блок модели должен предусматривать возможность оценки устойчивости рабочего режима. Нелинейная зависимость скоростей окисления от температуры может приводить к перегреву слоя выше адиабатического значения [94], а при определенных условиях к существованию нескольких стационарных состояний [96, 108].

При этом для расчета промышленного регенератора недостаточно учитывать только кинетику реакций и соответствующие тепловые эффекты. Скорости окисления кокса и выделения теплоты необходимо рассматривать совместно с движением газовой и твердой фаз, межфазным тепло- и массообменом и условиями циркуляции катализатора. Математическое описание этих процессов рассматривается в следующем разделе.

1.5.2 Моделирование гидродинамики регенератора каталитического крекинга

На процесс окислительной регенерации, помимо кинетики реакций и тепловых эффектов, заметное влияние оказывают условия движения газа и

катализатора в аппарате. Без учета гидродинамики псевдоожиженного слоя трудно определить распределение температуры по его высоте и остаточное содержание кокса на катализаторе. Особенно это касается участков, где вследствие неравномерного поступления кислорода возможно образование зон локального перегрева или недостаточного выжига коксовых отложений.

Движение газа и твердой фазы в псевдоожиженном слое имеет неоднородный характер. В его структуре выделяют газовые пузыри, окружающие их облака частиц, кильватерные области и плотную эмульсионную фазу, в которой сосредоточена основная масса катализатора. Размер и скорость подъема пузырей зависят от свойств частиц и условий псевдоожижения. По мере движения через слой пузыри могут объединяться или распадаться, поэтому их размеры изменяются по высоте аппарата [114]. Между пузырьковой и эмульсионной фазами происходит непрерывный обмен веществом и теплотой, от интенсивности которого зависят распределение кислорода и температура в различных областях слоя.

Условия движения фаз зависят также от конструкции регенератора. Газораспределительное устройство влияет на образование струй и пузырей в нижней части аппарата, а система подачи воздуха определяет равномерность его поступления по сечению слоя. В пространстве над плотным слоем газовый поток увлекает часть частиц катализатора, которые затем поступают в циклонные устройства. После отделения от дымовых газов уловленный катализатор возвращается в слой по стоякам циклонов.

Иерархия подходов к описанию гидродинамики

Для расчета движения газовой и твердой фаз в псевдоожиженном слое разработаны модели, различающиеся степенью детализации гидродинамических процессов и принятыми допущениями.

В псевдогомогенных моделях псевдоожиженный слой рассматривается как единая среда, для которой используются средние значения порозности, температуры и концентраций компонентов. Такой подход не учитывает отдельные пузырьковые и эмульсионные области, но позволяет составлять материальные и тепловые балансы аппарата.

В двухфазных пузырьковых моделях газовый поток разделяется на пузырьковую и эмульсионную фазы. Перенос компонентов и теплоты между ними рассчитывается с использованием эмпирических и полуэмпирических зависимостей. Эти модели получили широкое применение при инженерных расчетах регенераторов, поскольку позволяют учитывать основные особенности псевдоожиженного слоя без значительного увеличения вычислительных затрат.

В зональных, или ячеечных, моделях аппарат разделяют на отдельные области, для каждой из которых принимается определенный характер движения газа и катализатора. В зависимости от условий работы такие области могут описываться моделями идеального смешения или вытеснения. Этот подход применяется при наличии в аппарате зон с существенно различающимися гидродинамическими условиями. Более подробное описание движения фаз дают методы вычислительной гидродинамики (CFD), основанные на численном решении уравнений движения и переноса. Они позволяют учитывать геометрию оборудования и изменение параметров потока в пространстве и во времени. Однако высокая вычислительная трудоемкость затрудняет применение таких моделей для многовариантных расчетов промышленных режимов.

Двухфазная модель Кунии и Левеншпиля

В инженерных расчетах псевдоожиженного слоя широко используется модель Кунии и Левеншпиля [95]. В ее основе лежит разделение слоя на пузырьковую и эмульсионную фазы. Предполагается, что пузырьковая фаза содержит сравнительно небольшое количество твердых частиц, а состояние эмульсионной фазы близко к условиям минимального псевдоожижения. Основная часть химических превращений протекает в эмульсионной фазе, тогда как поступление реагентов и перенос теплоты между фазами определяются процессами межфазного обмена.

Скорость подъема пузырей и их объемная доля рассчитываются как

$$u_b = u_0 - u_{mf} + 0{,}711\sqrt{g d_b} \qquad (1.14)$$

А объемная доля пузырей (δ)

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b} \tag{1.15}$$

где u_0 – рабочая скорость газа (м/с);

u_{mf} – скорость начала псевдоожижения (м/с);

d_b – эквивалентный диаметр пузыря.

Коэффициенты межфазного массопереноса определяются раздельно для обмена пузырь–облако и облако–эмульсия:

$$K_{bc} = 4{,}5\frac{u_{mf}}{d_b} + 5{,}85 \cdot \frac{D^{1/2} g^{1/4}}{d_b^{5/4}}, \tag{1.16}$$

$$K_{ce} = 6{,}77\left(\frac{D\varepsilon_{mf} u_{br}}{d_b^3}\right)^{1/2}, \tag{1.17}$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии;

ε_{mf} – порозность при минимальном псевдоожижении;

u_{br} – скорость подъема одиночного пузыря (м/с).

Первое слагаемое в (1.16) отражает проток газа сквозь границу пузыря, второе – диффузионную составляющую обмена.

Для реакции первого порядка степень конверсии по высоте слоя выражается

$$1 - X_A = \exp\left(-\frac{K_f L_f}{u_0}\right), \tag{1.18}$$

где X_A – степень конверсии по компоненту А;

K_f – эффективная скорость переноса с учетом межфазного обмена и реакции в эмульсии;

L_f – высота псевдоожиженного слоя;

Сам коэффициент K_f учитывает суммарное сопротивление реакции и межфазного обмена:

$$\frac{1}{K_f} = \frac{1}{\gamma_b K_r} + \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{\gamma_c K_r} + \frac{1}{K_{ce}} + \frac{1}{\gamma_e K_r}, \tag{1.19}$$

где K_r – константа реакции в эмульсионной фазе;

K_{bc}, K_{ce} – коэффициенты массопереноса между фазами $bubble \leftrightarrow cloud\ and\ cloud \leftrightarrow emulsion$;

$\gamma_b, \gamma_c, \gamma_e$ – объемные доли под-фаз.

В выражении (1.19) последовательно учитываются сопротивления переносу вещества от пузыря к окружающему облаку частиц и далее в эмульсионную фазу. Химические реакции в отдельных фазах при этом протекают одновременно с процессами межфазного обмена.

Двухфазная модель позволяет достаточно подробно описывать основные процессы в псевдоожиженном слое без значительных вычислительных затрат. На ее основе разработаны более сложные модели, в которых облако частиц вокруг пузыря и кильватерная область рассматриваются отдельно. Вместе с тем точность расчетов зависит от используемых эмпирических зависимостей для определения размеров пузырей и коэффициентов межфазного обмена. Кроме того, обычно предполагается, что параметры слоя одинаковы по всему поперечному сечению аппарата.

Зональные модели

Для описания регенераторов с учетом их конструктивных особенностей применяются зональные модели, не требующие решения полной системы уравнений движения фаз. В таких моделях аппарат условно разделяют на плотный слой, переходную пузырьковую область, надслоевое пространство и циклонные устройства. В каждой зоне принимается определенный характер движения газа и катализатора, например идеальное смешение или режим, близкий к вытеснению. Для отдельных областей составляются материальные и тепловые балансы.

Подобная схема использована в работе [113], где регенератор разделен на плотный слой, зону дожига и циклонные устройства. Расчет каждой области проводится по собственной системе балансовых уравнений с учетом потоков, поступающих из соседних зон. Это дает возможность определять изменение температуры и состава газов при их движении через аппарат. Особое значение такое разделение имеет при расчете дожига CO и связанного с ним дополнительного нагрева катализатора перед возвращением в реактор.

В работе [101] более подробно рассмотрена нижняя часть регенератора, в которую воздух поступает через газораспределительную решетку. Здесь

выделяются струйная область, участки между соседними струями с недостаточным газообменом и зона интенсивного смешения, расположенная выше места их слияния. В застойных участках химические реакции практически не протекают. Их размеры зависят от расстояния между отверстиями газораспределителя и угла раскрытия струй. При угле 15° расчетная конверсия углерода составляет 6,2 %, при 35° увеличивается до 12,6 %. Если застойная зона отсутствует, конверсия достигает 19,3 % [101]. Полученные результаты показывают, насколько существенно конструкция газораспределителя влияет на условия выжига кокса.

Не во всех моделях одинаково подробно рассматривается пространство над плотным слоем. Согласно исследованию [116], в этой части регенератора происходит не только движение уносимого катализатора, но и продолжаются процессы, влияющие на температурный режим аппарата. В модели [101] отдельное надслоевое пространство не предусмотрено, поскольку рассматриваемый псевдоожиженный слой непосредственно соединен с лифт-регенератором. Для регенераторов обычной конструкции, имеющих значительный свободный объем над слоем и внутренние циклоны, такое упрощение уже не соответствует фактическому устройству аппарата.

При построении зональных моделей отдельные области могут соединяться последовательно или параллельно. При необходимости учитывается и возврат части не полностью регенерированного катализатора из одной зоны в другую. Благодаря этому расчетную схему можно приспособить к конструкции промышленного регенератора без существенного увеличения вычислительной сложности. Такие модели подходят для исследования влияния технологических параметров и расчета переходных режимов работы.

Модели вычислительной гидродинамики

В методах вычислительной гидродинамики (CFD) движение газовой и твердой фаз описывается системой уравнений сохранения массы, импульса и энергии. Численное решение этих уравнений позволяет определять изменение скоростей, концентраций и температуры в различных областях аппарата с учетом его геометрии.

В работе [117] CFD-моделирование выполнено для регенератора каталитического крекинга с камерой полного дожига CO. Расчетная область включала газораспределительную решетку, участки подачи и отвода катализатора и основные элементы аппарата. Установлено, что неравномерное поступление воздуха приводит к образованию устойчивых циркуляционных потоков и участков повышенного содержания твердой фазы. В результате температура распределяется по объему регенератора неравномерно.

Для проверки гидродинамических моделей используются экспериментальные данные о движении частиц в псевдоожиженном слое. В частности, в исследовании [115] структура турбулентного слоя катализатора крекинга изучалась с помощью оптоволоконных зондов. В работе [120] рассмотрено влияние турбулентности и турбулентной вязкости при эйлеровом описании взаимодействующих фаз. Авторы показали необходимость подбора коэффициентов межфазного обмена с учетом свойств частиц FCC-катализатора. Для расчета сопротивления движению фаз в работе [121] предложены зависимости, учитывающие образование плотных и разреженных областей, характерных для турбулентного псевдоожиженного слоя.

В исследовании [122] проведен численный расчет промышленного регенератора с учетом условий движения частиц вблизи стенок и их возврата из циклонных устройств. Полученные температурные поля оказались несимметричными, что связано с расположением мест подачи воздуха и катализатора. Однако для применения CFD необходимо подробно задавать геометрию аппарата и располагать экспериментальными данными для проверки результатов. Кроме того, расчеты требуют значительных вычислительных ресурсов. Поэтому данный метод чаще используют для изучения отдельных участков аппарата, оценки предельных условий работы и совершенствования конструкции оборудования. При исследовании большого числа эксплуатационных режимов применение CFD связано со значительно большими затратами вычислительного времени.

Унос катализатора и работа циклонных систем

При расчете регенератора необходимо учитывать унос частиц катализатора из псевдоожиженного слоя. От его величины зависят потери твердой фазы и материальный баланс циркулирующего катализатора. Частицы могут выноситься восходящим потоком газа, если его локальная скорость превышает скорость их витания. Для определения последней используются зависимости коэффициента сопротивления от параметров движения частицы. В работе [119] приведены обобщенные соотношения, применимые как для сферических, так и для несферических частиц.

Для микросферического катализатора с размерами частиц примерно 28–139 мкм критический размер находится внутри фактического гранулометрического распределения. Поэтому частицы различных размеров уносятся из слоя с неодинаковой интенсивностью. Прежде всего газовым потоком захватываются мелкие фракции, вследствие чего средний размер частиц оставшегося катализатора может постепенно увеличиваться.

На гранулометрический состав влияет также механическое разрушение частиц в процессе их циркуляции. При истирании катализатора постоянно образуются мелкие частицы, которые могут уноситься из аппарата вместе с дымовыми газами. Поэтому распределение частиц по размерам в работающем регенераторе зависит как от образования мелкой фракции, так и от скорости ее удаления. Использовать для его оценки только гранулометрический состав свежего катализатора недостаточно.

В рассмотренных исследованиях уносу катализатора и работе циклонов уделяется меньше внимания, чем гидродинамике плотного слоя. В двухфазных моделях расчет обычно заканчивается на верхней границе псевдоожиженного слоя. Зональные модели могут дополнительно включать надслоевое пространство [113, 116], однако эффективность циклонов в них чаще задается заранее, без расчета отделения отдельных фракций катализатора. В модели [101] надслоевое пространство вообще отсутствует, что обусловлено конструкцией исследуемого регенератора.

Между тем степень отделения катализатора в циклонах зависит от размера частиц, расхода газа и характеристик поступающего потока. Эти параметры определяются условиями движения фаз в самом регенераторе. Поэтому расчет уноса катализатора и его отделения от дымовых газов необходимо рассматривать совместно с гидродинамикой псевдоожиженного слоя.

Обоснование выбора подхода в настоящей работе

В основу разрабатываемой математической модели положено двухфазное описание псевдоожиженного слоя Кунии и Левеншпиля [95]. Газовый поток рассматривается как совокупность пузырьковой и эмульсионной фаз, между которыми происходит перенос вещества и теплоты. Предполагается, что основная часть химических реакций протекает в эмульсионной фазе, а температура и концентрации компонентов изменяются по высоте аппарата. Такое описание учитывает характерные особенности псевдоожиженного слоя и не требует значительных вычислительных ресурсов при исследовании различных технологических режимов.

Для учета конструкции промышленного регенератора двухфазная модель дополнена элементами зонального подхода. В частности, распределение воздуха рассчитывается по фактическим геометрическим параметрам газораспределительного устройства, а не только по усредненным характеристикам струй. Необходимость такого расчета подтверждается результатами работы [101], в которой установлено значительное влияние конструкции газораспределителя на условия движения газа и степень выжига кокса.

Расчетная область также не ограничивается плотным псевдоожиженным слоем. В математическую модель включены унос частиц катализатора и их отделение в циклонных устройствах. Это позволяет учитывать характеристики газокатализаторного потока, поступающего из регенератора, при определении эффективности работы циклонов и потерь катализатора. В большинстве рассмотренных литературных моделей эти процессы либо рассчитываются отдельно, либо задаются через постоянные характеристики оборудования.

Принятое сочетание двухфазного и зонального описания позволяет рассматривать движение газа и катализатора, распределение воздуха, тепловые процессы и работу циклонных устройств в рамках одной расчетной схемы. При этом сохраняется возможность проведения многовариантных расчетов для промышленного регенератора. Математическое описание модели, способ ее численного решения и результаты расчетов приведены в последующих главах.

Выводы по главе 1

1. Каталитический крекинг применяется на 14 российских НПЗ общей мощностью около 24 млн т сырья в год, что составляет менее 10 % объема первичной переработки нефти. При этом 24 из 38 действующих НПЗ эксплуатируются более 50 лет, а многие установки каталитического крекинга введены в 1970–1990-х гг. Их модернизация осложняется особенностями конструкции регенераторов, циклонных систем и недостатком свободного места для размещения дополнительного оборудования.

2. Модернизация нефтеперерабатывающих мощностей позволила увеличить глубину переработки нефти до 84,2 % и выход светлых нефтепродуктов до 65,8 % при практически неизменном объеме первичной переработки. Вместе с тем основная часть новых капитальных вложений была направлена преимущественно на развитие гидрогенизационных процессов, что изменило структуру вторичной переработки и состав потоков, поступающих на установки каталитического крекинга. Развитие процессов гидрокрекинга привело к изменению состава сырья каталитического крекинга. Наряду с вакуумным газойлем на установках перерабатываются непревращенный остаток гидрокрекинга, гидроочищенный вакуумный газойль, газойли коксования, деасфальтизаты и экстракты масляного производства. В результате увеличивается доля смесевого сырья, состав и свойства которого могут изменяться в зависимости от соотношения отдельных компонентов.

3. Установлено, что состав сырья определяет тепловую нагрузку регенератора в широких пределах. Коксуемость по Конрадсону вакуумного газойля

различается более чем на порядок: от 0,16–0,20 масс. % для гидроочищенного до 5,39 масс. % для негидроочищенного тяжелого, а расчетный выход кокса при изменении состава сырья и постоянных технологических условиях изменяется от 3,08 до 5,84 % масс. Последнее соответствует почти двукратному различию количества теплоты, выделяющейся при выжиге, при том, что регенератор в обоих случаях должен обеспечивать полноту выжига и восстановление активности катализатора.

4. Показано, что состав катализатора изменяет коксовую нагрузку независимо от состава сырья и в сопоставимых пределах. Повышение содержания редкоземельных элементов от 0 до 2 масс. % увеличивает выход кокса приблизительно с 4,3 до 7 масс. %; модификация цеолитов фосфором снижает выход кокса с 4,9 до 3,2–3,8 масс. % при снижении конверсии с 80,3 до 74,2–76,6 масс. %. Следовательно, замена марки катализатора эквивалентна изменению исходных данных для расчета теплового режима аппарата.

5. Установлено, что свойства катализатора влияют не только на эффективность каталитического крекинга, но и на условия его регенерации. Уменьшение размера кристаллитов цеолита позволяет снизить содержание кокса на 0,2–0,4 масс. %, однако может сопровождаться увеличением индекса истираемости с 10,5 до 22,0–30,1 %, что приводит к образованию мелкодисперсных частиц и повышению нагрузки на циклонные устройства. При этом рабочий температурный диапазон регенератора ограничивается необходимостью выжига кокса до остаточного содержания менее 0,1–0,2 масс. % и риском термической дезактивации катализатора. В зависимости от технологической схемы температуры регенерации составляют от 560–600 °C при неполном дожиге до 677–760 °C при полном дожиге монооксида углерода.

6. На основании рассмотренных исследований обоснована необходимость учета в кинетической модели полного и неполного окисления кокса, а также последующего дожига CO. Установлено, что соотношение образующихся CO и CO_2 влияет на количество выделяемой теплоты и ее распределение по высоте регенератора. На дожиг монооксида углерода приходится

около 72 % теплового эффекта полного сгорания углерода. Энергии активации реакций образования CO и CO_2 составляют 135–151 и 112–183 кДж/моль соответственно, что необходимо учитывать при выборе кинетических параметров модели.

7. Анализ математических моделей показал, что для описания регенерации микросферического катализатора в псевдоожиженном слое могут применяться двухфазные пузырьковые и зональные модели. Для частиц размером 40–70 мкм допускается пренебречь существенными внутригранульными градиентами температуры и концентрации кислорода. При этом существующие модели преимущественно ограничиваются расчетом плотного слоя, не учитывая совместно унос катализатора, изменение его гранулометрического состава и работу циклонных устройств. Распределение воздуха также часто описывается без учета фактической геометрии газораспределительной системы.

8. Для расчета работы промышленного регенератора выбрана двухфазная модель псевдоожиженного слоя, дополненная описанием распределения воздуха, уноса катализатора и его отделения в циклонных устройствах. Совместное рассмотрение гидродинамических и тепловых процессов позволяет оценивать влияние технологических параметров на степень выжига кокса и температурный режим аппарата. Сопряжение модели регенератора с моделью реакторного блока предусматривает учет изменения коксовой нагрузки при переработке сырья различного состава и характеристик катализатора.

2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика объекта исследования

Объектом исследования является регенератор промышленной установки каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля. Проектная производительность установки составляет 2,4 млн т сырья в год. Процесс крекинга протекает в реакторе с восходящим потоком микросферического цеолитсодержащего катализатора. Принципиальная схема реакторно-регенераторного блока приведена на рисунке 2.1.

В процессе каталитического крекинга получают следующие продукты:

– углеводородный газ, содержащий 80–90 % предельных и непредельных углеводородов C_3–C_4, который направляется на дальнейшую переработку на газофракционирующие установки;

– бензиновую фракцию с температурой кипения до 195 °С, используемую при производстве товарного автомобильного бензина;

– легкий каталитический газойль с пределами кипения 195–340 °С, применяемый в качестве компонента сырья для производства дизельного и газотурбинного топлива;

– тяжелый каталитический газойль с температурой кипения выше 340 °С, используемый преимущественно для приготовления котельного топлива.

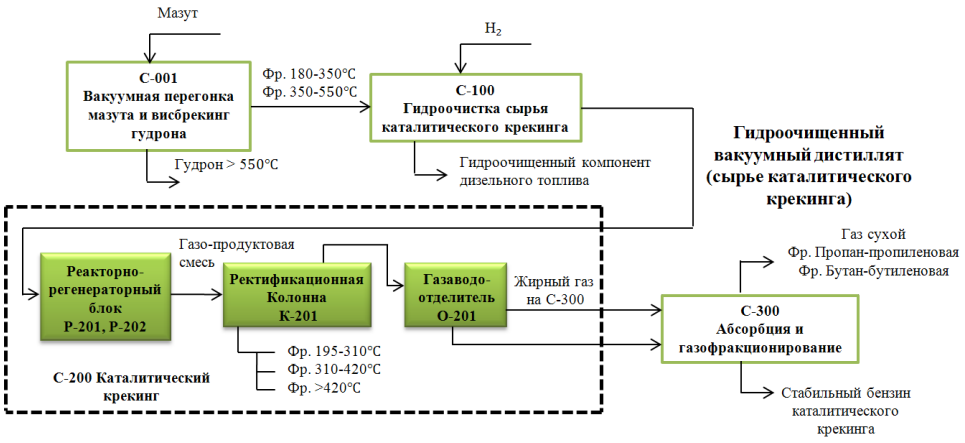


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема производства глубокой переработки нефти

В регенераторе происходит выжиг кокса, который накапливается на катализаторе в процессе крекинга сырья. После удаления коксовых отложений активность катализатора восстанавливается, и он вновь может использоваться в реакторе. На процесс регенерации влияют конструкция аппарата, способ подачи воздуха и работа системы очистки дымовых газов.

Воздух от компрессоров поступает в коллектор, установленный в нижней части регенератора. Из коллектора он направляется в воздухораспределительное устройство, через которое подается в псевдоожиженный слой катализатора. Поступающий кислород расходуется на окисление кокса, находящегося на поверхности частиц и внутри их пор.

Образующиеся дымовые газы поднимаются в пространство над слоем и проходят через шесть групп двухступенчатых циклонов со спиральным тангенциальным вводом. В циклонах частицы катализатора отделяются от газового потока и возвращаются обратно в слой. После этого дымовые газы поступают во внешние пылеулавливающие устройства. От эффективности работы циклонов зависят потери катализатора и количество твердых частиц, поступающих на дальнейшую очистку.

Регенерированный катализатор самотеком выводится из аппарата и поступает в нижнюю часть лифт-реактора. Здесь он смешивается с поступающим сырьем и снова участвует в процессе каталитического крекинга.

2.2 Мониторинг работы промышленной установки каталитического крекинга

Для анализа работы промышленной установки каталитического крекинга использованы данные за шесть месяцев эксплуатации. Рассмотрены характеристики перерабатываемого сырья (таблица 2.1), свойства катализатора, а также влияние технологического режима на выход и распределение продуктов крекинга. В исследовании использованы результаты анализов сырья, катализатора и дымовых газов, выполненных заводской лабораторией, и данные о технологических параметрах установки за указанный период.

Таблица 2.1 – Характеристики сырья каталитического крекинга

Фракционный состав	Значение
$T_{нк}$, °C	279,0–315,0
$T_{10\%}$, °C	357,0–375,0
$T_{50\%}$, °C	415,0–446,0
$T_{90\%}$, °C	509,0–531,0
$T_{кк}$, °C	576,0–619,0
Плотность при 15 °C, кг/м^3	891,0–921,2
Коксуемость, %	0,02–0,09
Массовая доля серы, масс. %	0,026–0,858
Массовая доля азота, ppm	449,0–1187,0
Коэффициент рефракции	1,448–1,501
Анилиновая точка, °C	85,7–92,6

За исследуемый период температура начала кипения сырья изменялась от 279,0 до 315,0 °C, а температура конца кипения достигала 619 °C. Это свидетельствует о присутствии в сырье высококипящих компонентов. При увеличении доли тяжелых фракций может потребоваться изменение технологического режима установки, в частности температуры процесса и расхода водяного пара, для обеспечения необходимой степени превращения сырья.

В таблице 2.2 приведены параметры работы реактора установки каталитического крекинга за 6 месяцев эксплуатации. Расход водяного пара, подаваемого в захватное устройство лифт-реактора, составлял 2499,82–3715,65 кг/ч. При этом, согласно режимной карте, максимально допустимый расход составляет 2000 кг/ч. Следовательно, фактический расход пара на протяжении рассматриваемого периода превышал установленное значение. Одной из возможных причин такого превышения является необходимость поддержания условий транспортировки и циркуляции катализатора при изменении свойств перерабатываемого сырья.

Таблица 2.2 – Параметры работы реактора каталитического крекинга за 6 месяцев эксплуатации

Параметры работы реактора	Значение
Расход сырья в реактор, $м^3/ч$	171,53–386,75
Температура сырья на входе в реактор, °С	294,82–328,20
Температура газопродуктовой смеси на выходе из реактора, °С	508,05–530,36
Давление сырья перед каждой из 4-х форсунок, $кгс/см^2$	2,84–5,00
Давление в отстойной зоне реактора, кПа	116,59–140,49
Уровень катализатора в отпарной зоне реактора, %	37,30–41,11
Расход пара в захватное устройство, кг/ч	2499,82–3715,65
Расход шлама в реактор, $м^3/ч$	2,70–40,95
Расход аварийного пара в захватное устройство, кг/ч	2999,99–9408,54
Суммарный расход пара в захватное устройство, кг/ч	5499,98–11991,00
Давление водяного пара в захватное устройство, МПа	0,642–0,647
Давление аварийного водяного пара в захватное устройство, МПа	0,169–0,198
Температура пара на установку, °С	268,24–295,23
Расход пара на распыл сырья, кг/ч	2039,65–2830,26

Параметры технологического режима работы регенератора представлены в таблице 2.3. Их анализ позволяет оценить устойчивость выжига кокса, характер теплового режима и соответствие фактических условий эксплуатации установленным нормативам. Основное внимание уделяется температуре плотной и разбавленной зон, содержанию кислорода и CO в дымовых газах, расходу воздуха и распределению давления по высоте аппарата. Полученные данные используются для выявления отклонений в работе регенератора и последующей корректировки режима регенерации катализатора.

В таблице 2.3 приведены технологические параметры работы регенератора. При анализе рассматривались температуры плотной и разбавленной зон, содержание кислорода и CO в дымовых газах, расход воздуха и давление на различных высотах аппарата. Сопоставление фактических значений с требованиями режимной карты позволяет оценить условия выжига кокса,

изменение температуры в регенераторе и определить отклонения от установленного технологического режима. Полученные результаты могут использоваться при корректировке параметров регенерации катализатора.

Таблица 2.3 – Параметры работы регенератора каталитического крекинга за 6 месяцев эксплуатации

Основные рабочие параметры регенератора	Значение
Расход воздуха на регенерацию, $м^3/ч$	129159,37–158346,38
Уровень кипящего слоя катализатора регенератора %	80,77–89,43
Давление в отстойной зоне регенератора, кПа	111,93–155,20
Плотность катализатора в регенераторе, $кг/м^3$	185,74–240,68
Плотность плотной фазы катализатора в регенераторе, $кг/м^3$	376,86–512,44
Кратность циркуляции катализатора, т кат. / т сырья	6,87–9,91
Загрузка свежего катализатора в регенератор, т/сут	0,00–9,29
Температура в зоне регенерации регенератора, °С	646,88–665,96
Температура середины кипящего слоя, °С	643,18–661,82
Температура в нижней части кипящего слоя регенератора, °С	654,05–660,08
Температура в зоне вывода регенерированного катализатора, °С	642,73–661,75
Температура воздуха в регенераторе, °С	117,78–182,41
Температура в сборной камере регенератора, °С	663,91–721,28

В таблице 2.4 приведен состав дымовых газов, по которому можно оценить полноту окисления кокса и дожига монооксида углерода. За исследуемый период содержание CO составляло 0,00–0,01 об. %, что не превышало допустимого значения 0,03 об. %. Низкая концентрация CO свидетельствует о практически полном его окислении до CO_2 и достаточно устойчивом протекании процесса регенерации в рассматриваемый период.

Для сравнения, на аналогичной установке каталитического крекинга содержание CO в дымовых газах достигает 0,62 об. %. На исследуемой установке этот показатель значительно ниже, что указывает на более полный дожиг монооксида углерода. Однако по одному составу дымовых газов нельзя

определить, насколько равномерно воздух распределяется в псевдоожиженном слое и имеются ли участки с недостатком кислорода. Для этого необходимо дополнительно рассматривать температуру в различных зонах регенератора, расход воздуха и распределение давления по высоте аппарата.

Таблица 2.4 – Состав дымовых газов регенерации с установки каталитического крекинга за 6 месяцев эксплуатации

Параметр	Значение
Объемная доля O_2, об. %	3,00–8,59
Объемная доля CO, об. %	0,00–0,01
Объемная доля CO_2, об. %	9,57–15,32
Объемная доля N_2, об. %	78,89–83,6

По результатам гранулометрического анализа средний размер частиц катализатора, использовавшегося на установке, составлял 83–99 мкм. Основная часть катализатора представлена частицами размером $0{,}8–1{,}6 \cdot 10^{-4}$ м, что соответствует установленным нормативным требованиям.

При сравнении с катализатором другой марки, применяемым на аналогичной установке, выявлено различие в содержании мелких частиц. На исследуемой установке доля фракции размером до $2 \cdot 10^{-5}$ м составляла 1,1–2,3 масс. %, тогда как на аналогичной установке всего 0,06–0,07 масс. %. Следовательно, исследуемый катализатор содержит значительно больше мелкодисперсных частиц, которые легче уносятся потоком дымовых газов из регенератора. Это необходимо учитывать при расчете нагрузки на циклонные устройства и оценке возможных потерь катализатора.

Таблица 2.5 – Основные характеристики катализатора крекинга за 6 месяцев эксплуатации

Параметр	Диапазон
Насыпная плотность, кг/м^3	750,00–816,00
Площадь поверхности, м^2/г	160,00–174,00

Продолжение таблицы 2.5

Средний размер частиц, мкм	83,00–99,00
Объем пор, $см^3/г$	0,479–0,528
Объем микропор, $см^3/г$	0,031–0,039
Площадь микропор, $м^2/г$	74,00–96,00
Конверсия сырья, масс. %	76,10–82,30
Массовая доля углерода на закоксованном катализаторе, масс. %	0,14–0,94
Массовая доля углерода на регенерированном катализаторе, масс. %	0,011–0,147
Гранулометрический состав катализатора	
Фракционный состав $0–210^{-5}$ м, масс. %	1,10–2,30
Фракционный состав $0–4\cdot10^{-5}$ м, масс. %	2,00–5,30
Фракционный состав $0–8\cdot10^{-5}$ м, масс. %	33,80–53,60
Фракционный состав $0–1\cdot10^{-4}$ м, масс. %	59,10–75,70
Фракционный состав $0–1{,}6\cdot10^{-4}$ м, масс. %	91,80–96,20

На основании промышленных данных составлен материальный баланс установки каталитического крекинга.

Для сопоставления компонентного состава различных потоков, все данные были приведены к единой системе описания, включающей обобщенные группы углеводородов (от CH_4 до C_6^+), а также неуглеводородные компоненты – H_2S, H_2, CO, CO_2 и N_2. Поскольку детализированные промышленные данные по компонентному составу были доступны в ограниченном временном интервале, для целей анализа был рассчитан усредненный компонентный состав сырья и продуктов за этот период.

Следующим этапом был выполнен перерасчет материального баланса установки каталитического крекинга с приведением массовых долей компонентов в продуктовых потоках к их массовым расходам. Такой подход позволяет более точно отразить распределение веществ в системе и оценить количественные соотношения компонентов. Расчет производился с допущением идеального разделения фракций в процессе ректификации, то есть при условной эффективности разделения, равной 100 %.

Для корректного построения материального баланса и приведения составов к идеализированным потокам было выполнено перераспределение компонентов. Фракция C_4, обнаруженная в стабильном бензине, была полностью отнесена к ББФ. В результате перераспределения состав стабильного бензина ограничен компонентами C_5–C_6^+, ППФ и ББФ содержат соответственно только углеводороды C_3 и C_4. Сухой газ представлен исключительно неорганическими компонентами (N_2, CO, CO_2, H_2, H_2S), а также углеводородами CH_4 и C_2. Далее представлен материальный баланс установки каталитического крекинга, а также диапазон изменения массовых расходов по основным потокам за 6 месяцев эксплуатации (таблица 2.6, 2.7).

Таблица 2.6 – Приведенный материальный баланс (т/сут) установки каталитического крекинга за 6 месяцев эксплуатации

Наименование	**Диапазон изменения потоков**
Поступило:	
Сырье каталитического крекинга (Вакуумный дистиллят)	2973,54–6651,02
Получено:	
Сухой газ	121,18–255,09
ППФ	194,34–456,57
ББФ	393,39–816,76
Стабильный бензин	1465,05–3575,03
Легкий газойль	189,29–1206,47
Тяжелый газойль	145,29–539,84
Кокс выжигаемый	177,91–283,17

Таблица 2.7 – Приведенный материальный баланс (масс. %) установки каталитического крекинга секции С-200 за 6 месяцев эксплуатации

Наименование	**Диапазон изменения потоков**
Поступило:	
Сырье каталитического крекинга (Вакуумный дистиллят)	100,00

Продолжение таблицы 2.7

Получено:	
Сухой газ	2,39–6,73
ППФ	4,86–8,74
ББФ	10,99–15,22
Стабильный бензин	45,79–56,79
Легкий газойль	6,37–19,36
Тяжелый газойль	3,05–12,11
Кокс выжигаемый	3,35–6,93

На рисунке 2.2 представлена динамика изменения объемного расхода сырья, подаваемого в реактор каталитического крекинга. В течение первых двух месяцев расход оставался относительно стабильным, с незначительными колебаниями. Однако с 01.04 по 08.04 зафиксировано резкое снижение объемного расхода, достигшее минимального значения 171 м^3/ч – 1 апреля. Подобное отклонение может быть связано с изменением характеристик сырья – в частности, с увеличением его плотности или утяжелением фракционного состава, что, при сохранении массового расхода, приводит к уменьшению объемного потока.

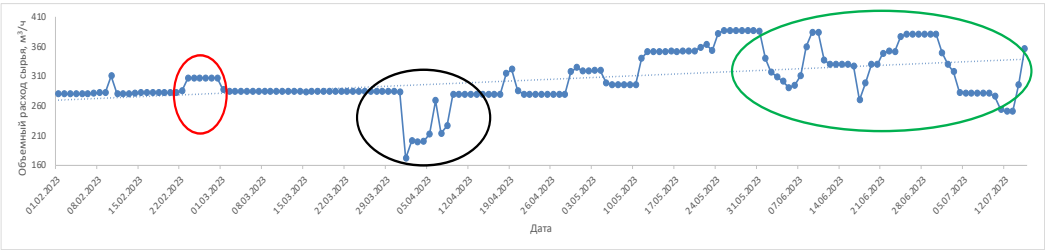


Рисунок 2.2 – Изменение объемного расхода сырья

Наряду со снижением объемного расхода, технологический режим работы установки, также был изменен. На рисунке 2.3 показано, что в период 01.04 по 08.04 температура процесса изменялась в широком диапазоне с 511 до 525 °С. Далее, с 09.04 технологический режим работы установки был изменен, температура процесса каталитического крекинга была снижена с 520 до 510 °С.

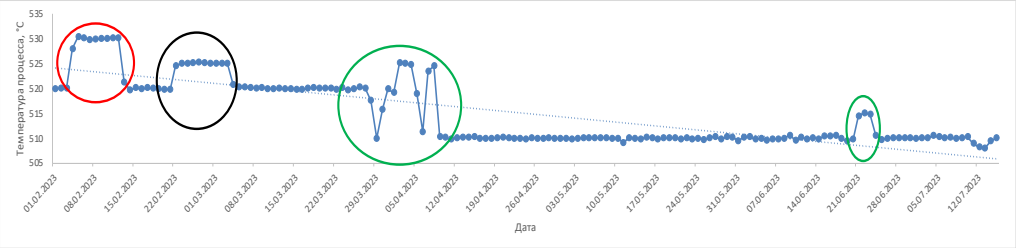


Рисунок 2.3 – Изменение температуры крекинга

Как уже отмечалось, в период с 01.04 по 08.04 изменение состава перерабатываемого сырья привело к снижению как объемного расхода, так и температуры процесса (приблизительно на 10 °С). Согласно данным, представленным на рисунках 2.4, 2.5, с 1 апреля зафиксировано увеличение температуры начала кипения сырья – с 300 до 315 °С. Этот показатель напрямую указывает на утяжеление фракционного состава. В результате повышенной плотности и сниженной летучести сырья при сохранении массового расхода произошло снижение его объемного поступления в реактор, что, в свою очередь, повлияло на температурный режим протекания процесса.



Рисунок 2.4 – Изменение объемного расхода сырья и температуры начала кипения сырья

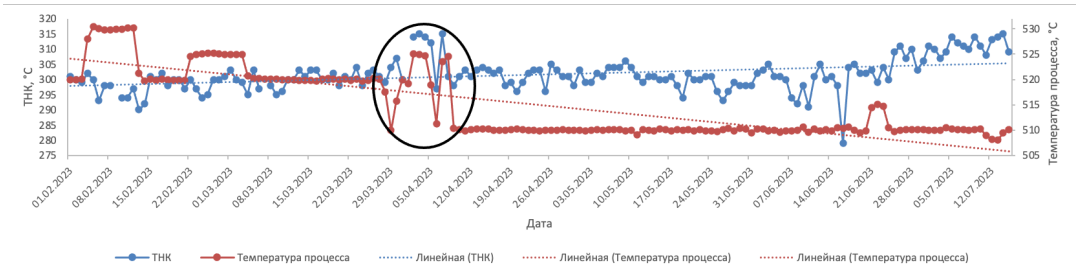


Рисунок 2.5 – Изменение температуры процесса и температуры начала кипения сырья в период

Эти изменения оказали прямое влияние на технологические показатели установки. В частности, как показано на рисунке 2.6, наблюдалось снижение выхода целевых продуктов, прежде всего стабильного бензина, расход которого уменьшился на 5 масс. %. Кроме того, как следует из данных рисунка 2.7, дальнейшие колебания объемного расхода сырья, включая его рост с 24.05, обусловили последующее увеличение выхода целевой продукции.

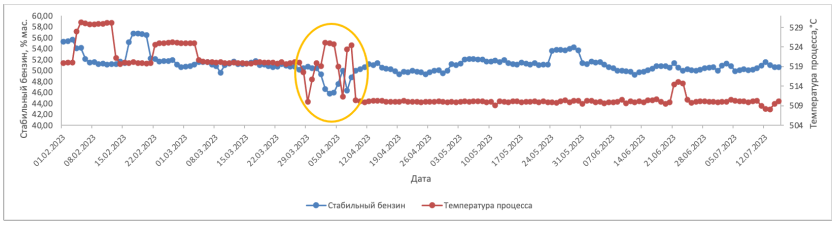


Рисунок 2.6 – Изменение выхода стабильного бензина с установки от температуры процесса

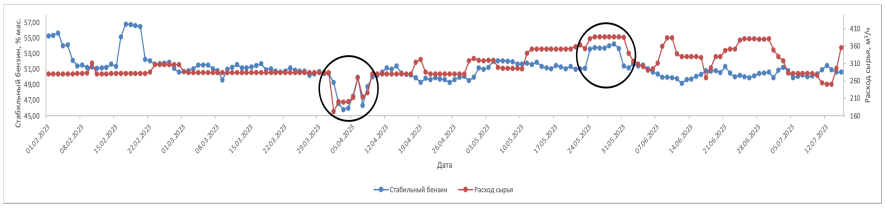


Рисунок 2.7 – Изменение выхода стабильного бензина с установки от объемного расхода сырья в период

Повышение температуры процесса при одновременном снижении объемного расхода сырья в период с 01.04 по 08.04 привело к развитию перекрекинга, что, в свою очередь, обусловило рост выхода побочных продуктов каталитического крекинга. В частности, зафиксировано увеличение выхода тяжелого газойля, что подтверждается данными, представленными на рисунках 2.8, 2.9.

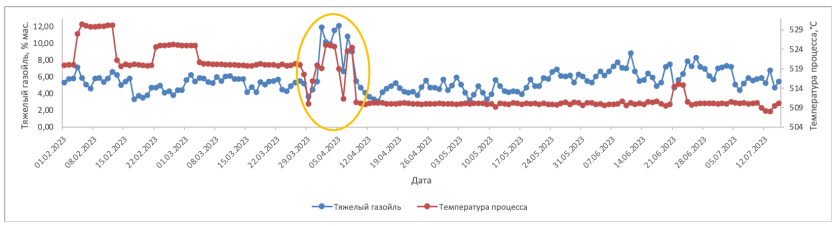


Рисунок 2.8 – Изменение выхода тяжелого газойля с установки от температуры процесса

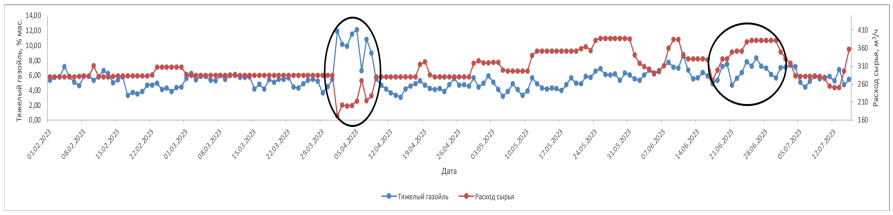


Рисунок 2.9 – Изменение выхода тяжелого газойля с установки от объемного расхода сырья

Рост выхода кокса с установки приводит к увеличению его накопления на поверхности катализатора, что, в свою очередь, требует более интенсивного процесса регенерации. Для эффективного выжига повышенного количества кокса необходимо увеличение температуры в зоне регенерации регенератора каталитического крекинга, как это отражено на рисунке 2.10.

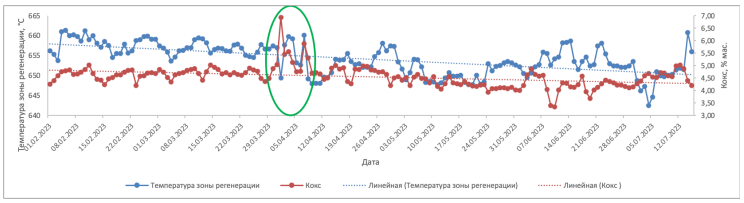


Рисунок 2.10 – Изменение температуры зоны регенерации от выхода кокса

В свою очередь, увеличение кратности циркуляции катализатора в период с 01.04 по 08.04 обусловило снижение выхода легких продуктов процесса каталитического крекинга. Как видно на рисунках 2.11, 2.12, в этот период зафиксировано уменьшение выхода стабильного бензина и легкого газойля. Подобная динамика может быть связана с увеличением времени пребывания катализатора в системе и интенсификацией вторичных реакций, включая перекрекинг.

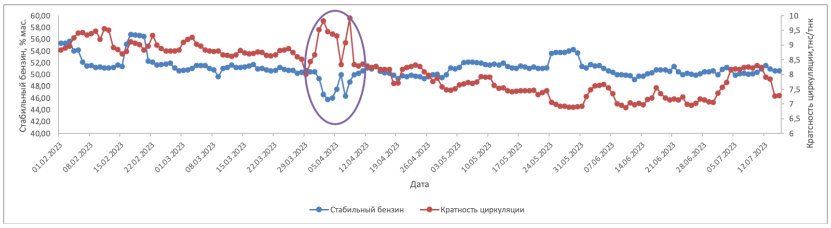


Рисунок 2.11 – Изменение выхода стабильного бензина с установки от кратности циркуляции катализатора



Рисунок 2.12 – Влияние выхода легкого газойля с установки от кратности циркуляции катализатора

Соответственно, наблюдаемый рост кратности циркуляции катализатора в течение исследуемого периода способствовал увеличению выхода тяжелых фракций с установки. В частности, на рисунках 2.13, 2.14 представлено, что с увеличением кратности циркуляции возрастает выход тяжелого газойля и кокса. Это подтверждает усиление вторичных термических превращений, сопровождающихся перераспределением продуктов в сторону менее ценных фракций и повышенного коксообразования.



Рисунок 2.13 – Изменение выхода тяжелого газойля с установки от кратности циркуляции катализатора

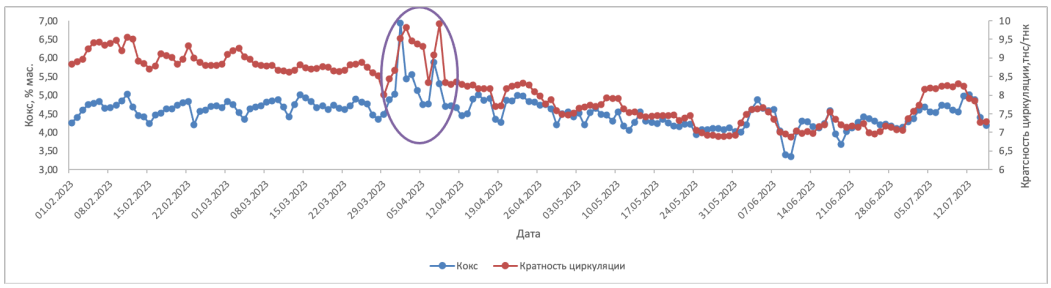


Рисунок 2.14 – Изменение выхода кокса с установки от кратности циркуляции катализатора

На рисунке 2.15 представлена динамика температуры регенерированного катализатора и кратности его циркуляции за период с 08.02 по 12.07. В выделенном интервале наблюдаются выраженные колебания обоих параметров. Их одновременное повышение может быть связано с увеличением коксовой нагрузки на регенератор и ростом тепловыделения при выжиге кокса.



Рисунок 2.15 – Изменение температуры в зоне вывода регенерированного катализатора от кратности циркуляции катализатора

Мониторинг работы установки каталитического крекинга за период с 01.02 по 15.07 выявил взаимосвязь между изменением характеристик сырья, режимом реакторно-регенераторного блока и выходом продуктов. Утяжеление сырья в начале апреля сопровождалось снижением объемного расхода и температуры процесса, а также уменьшением выхода стабильного бензина и легкого газойля.

Одновременно увеличилось содержание кокса на катализаторе, что потребовало корректировки температуры регенерации и кратности циркуляции. Изменение циркуляционного потока отражалось на тепловом балансе блока и распределении продуктов крекинга.

2.3 Термический анализ закоксованного и регенерированного катализатора

Для исследования окисления коксовых отложений проведен термический анализ образцов катализатора до и после регенерации. Измерения выполняли методом ТГ–ДСК на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3. Метод позволяет одновременно регистрировать изменение массы образца при нагревании и сопровождающие его тепловые эффекты. По кривой ТГ

определяли температурные интервалы потери массы, а по кривой ДСК оценивали характер протекающих процессов.

Исследования проводили в атмосфере воздуха с использованием корундовых тиглей. Температуру изменяли в пределах 323–1273 К. Для сопоставления результатов использовали образцы закоксованного и регенерированного микросферического цеолитсодержащего катализатора крекинга. Полученные термограммы представлены на рисунке 2.16.

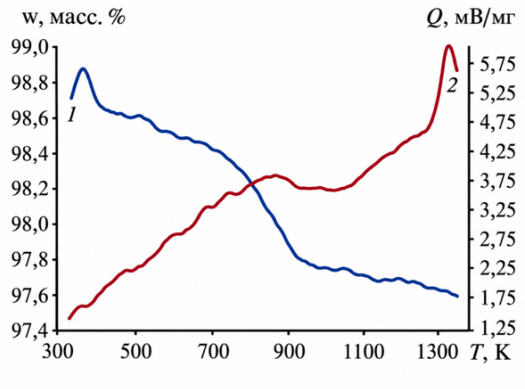


Рисунок 2.16 – Результаты исследования закоксованного катализатора термогравиметрическим методом: 1 – ТГ; 2 – ДСК

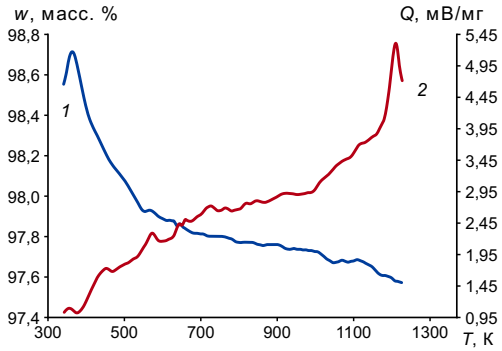


Рисунок 2.17 – Результаты исследования регенерированного катализатора термогравиметрическим методом: 1 – ТГ; 2 – ДСК

В начальной области нагрева наблюдается уменьшение массы обоих образцов. При температурах 323–553 К потеря массы закоксованного катализатора составляет 1,61 масс. %, регенерированного – 1,01 масс. %. В этой температурной области удаляются преимущественно влага и летучие компоненты, удерживаемые катализатором. На кривых ДСК при температурах 373–553 К наблюдаются эндотермические эффекты, связанные с десорбцией веществ, оставшихся на поверхности и в пористой структуре частиц.

При дальнейшем повышении температуры до 686–698 К уменьшение массы продолжается, но становится менее выраженным. Для закоксованного катализатора дополнительная потеря массы составляет 0,25 масс. %, для регенерированного – 0,12 масс. %. Наиболее заметные различия между образцами

наблюдаются при более высоких температурах, соответствующих окислению углеродистых отложений.

На кривой ДСК закоксованного катализатора в интервале 686–873 К наблюдается выраженный экзотермический эффект с максимумом при 833 К. Он сопровождается снижением массы образца и связан с окислением коксовых отложений кислородом воздуха. В более широком интервале 686–973 К потеря массы закоксованного катализатора составляет 0,95 масс. %. Для регенерированного катализатора соответствующее значение значительно меньше – 0,24 масс. %.

Таблица 2.8 – Изменение массы образцов катализатора при нагреве

Температурный интервал, К	Закоксованный катализатор, масс. %	Регенерированный катализатор, масс. %
323–553	1,61	1,01
553–686 (698)	0,25	0,12
686 (698)–973	0,95	0,24

Примечание – в скобках указаны границы температурных интервалов для регенерированного катализатора.

На кривой ДСК регенерированного катализатора также наблюдаются экзотермические эффекты в области 733–858 К, однако их интенсивность ниже, чем у закоксованного образца. Это согласуется с меньшим содержанием углеродистых отложений после регенерации. Вместе с тем наличие экзотермических эффектов и уменьшение массы при нагревании указывают на то, что после промышленной регенерации на катализаторе может сохраняться часть окисляемых отложений.

Сопоставление результатов термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии позволило определить температурную область, в которой наиболее заметно проявляется окисление коксовых отложений. Основной экзотермический эффект закоксованного катализатора наблюдается при температуре около 833 К, тогда как у регенерированного катализатора он выражен значительно слабее. Полученные данные использованы при рассмотрении реакций окисления кокса и разработке математической модели процесса регенерации.

Выводы по главе 2

1. При проведении анализа работы промышленного регенератора рассмотрено влияние технологических параметров на температуру псевдоожиженного слоя и степень выжига кокса. Установлено, что условия регенерации катализатора влияют на тепловой режим реакторно-регенераторного блока и восстановление активности катализатора.

2. По данным эксплуатации установки за 6 месяцев эксплуатации рассмотрены изменения характеристик сырья, расхода воздуха, кратности циркуляции катализатора и выхода продуктов крекинга. При увеличении доли тяжелых компонентов сырья и содержания кокса изменялись температура регенерации и кратность циркуляции катализатора, что влияло на тепловой баланс установки и распределение продуктов крекинга.

3. Собраны и обработаны промышленные данные за 6 месяцев эксплуатации, включающие характеристики сырья и катализатора, параметры работы реактора и регенератора, а также состав дымовых газов. Составлен материальный баланс установки. Полученные данные использованы при разработке математической модели регенерации катализатора.

4. Проведен термический анализ закоксованного и регенерированного катализатора методом ТГ–ДСК. Установлено, что окисление коксовых отложений сопровождается выраженным экзотермическим эффектом в интервале 686–873 К с максимумом при 833 К. Для регенерированного катализатора экзотермические эффекты менее выражены, что согласуется с уменьшением содержания кокса после регенерации.

3. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА В ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

3.1 Исходные данные для исследования

Для разработки математической модели окислительной регенерации катализатора использованы результаты мониторинга работы промышленной установки каталитического крекинга за 6 месяцев эксплуатации, а также лабораторных исследований сырья, катализатора и дымовых газов.

В состав исходных данных входят конструктивные характеристики регенератора: внутренний диаметр, высота и площадь поперечного сечения аппарата, количество и диаметр отверстий воздухораспределительного устройства, размеры циклонов первой и второй ступеней. При расчете исходного технологического режима указанные характеристики принимаются постоянными.

Технологический режим характеризуется расходом и температурой сырья на входе в лифт-реактор, расходом и температурой воздуха, подаваемого на регенерацию, давлением в аппарате и кратностью циркуляции катализатора. Эти параметры используются при составлении материального и теплового балансов и могут изменяться в заданных пределах при проведении прогнозных расчетов. Фактические температуры плотной и разбавленной зон регенератора учитываются при выборе исходного режима и сопоставлении расчетных результатов с промышленными данными.

При разработке модели также учитываются свойства катализатора: насыпная и кажущаяся плотность, гранулометрический состав, удельная поверхность, объем пор и массовая доля углерода до и после регенерации. По разности содержания углерода на закоксованном и регенерированном катализаторе с учетом его циркуляционного расхода определяется количество углерода, удаляемого в процессе регенерации. Полученные значения используются при расчете материального и теплового балансов. Результаты исследования катализатора

методом ТГ–ДСК учитываются при рассмотрении температурных условий окисления коксовых отложений.

Для расчетов использованы результаты анализа дымовых газов, включающие объемные доли кислорода, азота, моно- и диоксида углерода. На основании компонентного состава газов регенерации и материального баланса выполнена оценка атомного отношения углерода к водороду в коксовых отложениях. Фактический состав дымовых газов также используется для проверки математической модели путем сопоставления с расчетными значениями.

За основу выбран установившийся технологический режим промышленной установки, параметры которого приведены в таблицах 3.1 и 3.2. Диапазоны изменения технологических показателей за исследуемый период представлены в главе 2. В дальнейшем полученные данные используются при проведении прогнозных расчетов, результаты которых рассмотрены в главе 4.

3.2 Расчет материального и теплового балансов процесса регенерации

В таблице 3.1 приведены исходные параметры работы промышленного регенератора, использованные при разработке математической модели: температуры зон аппарата, давление, расход воздуха и кратность циркуляции катализатора. Значения соответствуют установившемуся технологическому режиму.

Таблица 3.1 – Параметры технологического режима работы регенератора установки каталитического крекинга

Наименование	Значение
Расход сырья в реактор, $м^3/ч$	239,99
Плотность сырья при 20 °С, $кг/м^3$	888,00
Температура сырья на входе в реактор, °С	296,13
Расход воздуха на регенерацию (л.213/3), $нм^3/ч$	88325,35
Температура нагрева воздуха в П-201, °С	107,35
Давление воздуха на входе в регенератор, $кгс/см^2$	6,66

Продолжение таблицы 3.1

Температура плотной фазы регенератора, °С	662,51
Плотность плотной фазы регенератора, кг/м^3	565,03
Температура разбавленной фазы регенератора, °С	678,40
Температура в зоне разреженного кипящего слоя регенератора, °С	677,14
Давление в верхней части регенератора, кгс/см^2	1,62
Давление рабочее (изб.) в регенераторе, кгс/см^2	1,71
Температура дымовых газов из регенератора, °С	671,04
Кратность циркуляции катализатора, т кат. / т сырья	7,45

Для составления корректного материального баланса процесса регенерации катализатора был выполнен перерасчет основных технологических параметров работы регенератора установки каталитического крекинга. В частности, для более точного учета объемных расходов и массы циркулирующего катализатора произведен пересчет плотности газовой среды при температуре, соответствующей условиям на входе в реактор каталитического крекинга. Уточнение этого параметра позволяет повысить точность расчетов потоков вещества в реакторно-регенераторной системе и обеспечить согласование с промышленными данными.

$$\rho_{\text{рабочая}} = \rho^{20} - \alpha(t - 20), \quad (3.1)$$

где ρ^{20} – плотность сырья при 20 °С, кг/м^3;

α – температурная поправка плотности, 0,66 кг/(м^3·°С);

t – температура на входе в реактор, °С.

Рассчитаем расход сырья в кг/ч:

$$G_{\text{с}} = V_{\text{с}} \cdot \rho_{\text{раб.}}, \quad (3.2)$$

где $G_с$ – массовый расход сырья;

$V_с$ – объемный расход сырья, м^3/ч.

Массовый расход катализатора в регенераторе составляет 1254121,06 кг/ч.

Далее, производим перерасчет воздуха из м^3/ч при стандартных условиях в рабочие условия, а затем расчет дымовых газов.

Стандартными условиями принято считать давление равное 101325 Па (760 мм.рт.ст) и температура равная 20 °С (293,15 К). Чтобы произвести перерасчет, осуществляется перевод давления и температуры в другие единицы – миллиметры ртутного столба и Кельвины.

Переведем из стандартных условий в рабочие:

$$V_{\text{раб.}} = V_{\text{ст}} \frac{760 \cdot T}{293{,}15 \cdot p}, \tag{3.3}$$

где $V_{раб.}$ – объемный расход при рабочих условиях, м^3/ч;

$V_{ст}$ – объемный расход при стандартных условиях, м^3/ч;

Т – температура воздуха, подаваемого в регенератор, К;

р – давление воздуха в регенератор, мм. рт. ст.

Для определения массового расхода воздуха необходимо рассчитать его плотность при рабочих условиях на входе в регенератор. Поскольку плотность газовой среды зависит от температуры и давления, значение, соответствующее стандартным условиям, требует пересчета. Принимая воздух идеальным газом, его плотность определяют по уравнению Менделеева–Клапейрона с учетом абсолютного давления, температуры и молярной массы воздуха:

$$PV = \frac{m}{M} RT, \tag{3.4}$$

где Р – давление газа, Па;

V – объем газа, м^3;

m – масса газа, кг;

М – молярная масса газа, кг/моль;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К).

Плотность вычисляется по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V}. \tag{3.5}$$

Теперь можем рассчитать массовый расход воздуха:

$$G_{\text{воздуха}} = V_{\text{раб}} \cdot \rho_{\text{воздуха}}.$$

Массовый расход воздуха составил 175068,48 кг/ч.

Далее приведены основные параметры работы регенератора каталитического крекинга (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Расчетные входные параметры в модель

Наименование	Значение
Давление рабочее (изб.) в регенераторе, мм. рт. ст.	1257,81
Плотность сырья при температуре сырья на входе (296,1 °С), кг/м^3	705,75
Расход сырья при плотности 705 кг/м^3, кг/ч	169376,08
Расход катализатора в регенератор, кг/ч	1262528,43
Температура воздуха в регенераторе, К	380,35
Плотность воздуха при ст. усл., кг/м^3	1,21
Объем воздуха при ст. усл., м^3/ч	94792,53
Массовый расход воздуха, кг/ч	114339,89
Массовый расход воздуха, кг/с	31,76

По расходу воздуха, определяется количество дымовых газов, образовавшихся в процессе окисления кислородом воздуха кокса. Для этого необходимо рассчитать количество вещества воздуха моль/ч, вычислить компонентный состав дымовых газовых в моль/ч, и рассчитать массовый расход дымовых газов [123].

Объемная доля газов равна их мольной доле. Рассчитаем количество дымовых газов в моль/ч, используя следующее уравнение [21]:

$$n_{\text{дым.газ.}} = \frac{n_{\text{воздуха}} \cdot x_{N_2\text{ в воздухе}}}{x_{N_2\text{ в дым.газ.}}}. \quad (3.6)$$

Рассчитаем покомпонентно количество вещества, имея значения содержания их в дымовых газах:

$$n_i = n_{\text{дым.газ.}} \cdot x_i. \quad (3.7)$$

Кокс представляет собой полиароматическую структуру углеводородного состава. В результате выжига кокса, помимо указанных компонентов, будет образовываться вода. Произведем ее расчет.

Содержание кислорода в воздухе равняется 20,95 об. %. Рассчитаем количество кислорода, входящего в регенератор: $n_{O_2\text{вход}} = n_{\text{воздуха}} \cdot x_{O_2\text{воз.}}$.

Кислород O_2 расходуется на образование углекислого газа CO_2, а значит справедливо считать, что выходящий после регенерации кислород – это сумма оставшегося O_2 и образовавшегося CO_2.

Отсюда можно найти количество кислорода, пошедшего на образование воды H_2O, так как это разница между входящим и выходящим кислородом.

Поскольку на каждый моль O_2 образуется два моля воды, то количество воды будет следующим: $n_{H_2O} = n_{O_2\text{ для воды}} \cdot 2$.

Далее рассчитается массовый расход каждого компонента.

Массовый расход дымовых газов: $G_{\text{дым.газ}} = \sum m_i$.

Массовый расход дымовых газов составил 185464,43 кг/ч.

Для составления материального баланса необходимо определить количество кокса, поступающего в регенератор с закоксованным катализатором, и его остаточное содержание после регенерации. При расчете принимается, что массовый расход самого катализатора до и после регенерации остается постоянным, поскольку потери катализатора с дымовыми газами учитываются отдельно при расчете циклонных устройств. По результатам лабораторных исследований известны массовые доли углерода на закоксованном и регенерированном катализаторах. С учетом циркуляционного расхода катализатора определяются массовые расходы углерода в коксовых отложениях до и после регенерации. Разность полученных значений характеризует количество углерода, удаляемого при окислении кокса, и используется при составлении материального и теплового балансов регенератора.

Однако, для более точного расчета нужно учесть, что массовая доля кокса на закоксованном катализаторе имеет следующую зависимость:

$$\omega_{\text{кокса}} = \frac{m_{\text{кокса}}}{m_{\text{кокса}} + m_{\text{катализатора}}} \cdot 100\ \%. \qquad (3.8)$$

Воспользуемся формулой выше и выразим массу кокса:

$$m_{\text{кокса}} = \frac{\frac{\omega_{\text{кокса}}}{100} \cdot m_{\text{катализатора}}}{1 - \frac{\omega_{\text{кокса}}}{100}}, \quad (3.9)$$

Далее приведен материальный баланс регенератора установки каталитического крекинга (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Материальный баланс регенератора установки каталитического крекинга (расчет)

Приход			Расход		
	кг/ч	масс. %		кг/ч	масс. %
Газовая фаза	114339,89	8,26	Газовая фаза	120498,07	8,70
в т.ч.			в т.ч.	0,00	
O_2	26869,87	23,50	O_2	5610,41	0,41
N_2	87470,02	76,50	CO	59,91	0,0043
H_2O	0		CO_2	23042,03	1,66
CO_2	0		N_2	87213,74	6,30
CO	0		H_2O	4571,98	0,33
Катализатор	1262528,43	91,26	Катализатор	1262528,43	91,26
Кокс	6565,15	0,47	Кокс	542,89	0,04
	1383433,47	100,00		1383569,38	100
			Дисбаланс	135,91	

Промышленные экспериментальные данные по составу дымовых газов регенерации и по количеству углерода на закоксованном и регенерированном катализаторах приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Промышленные экспериментальные данные

Состав дымовых газов регенерации, об. %				Катализатор закоксованный	Катализатор регенерированный
O_2	CO	CO_2	N_2	Содержание углерода, масс. %	
4,965	0,00	13,15	81,89	0,59	0,043

Анализ исходных данных, представленных в таблицах 3.1–3.4, показывает, что применение режима высокотемпературной регенерации микросферического катализатора с контролируемым дожиганием оксида углерода непосредственно в объеме регенератора не обеспечивает полного удаления кокса с поверхности катализатора, что свидетельствует о необходимости оптимизации режима работы установки, особенно в условиях расширения ресурсов сырья.

3.3 Разработка алгоритма расчета гидродинамики процесса регенерации с кипящем слоем катализатора

3.3.1 Характеристика частиц катализатора

Одним из ключевых параметров, характеризующих свойства катализатора в реакторно-регенераторном блоке, является размер его частиц. Для сферических частиц измерение диаметра не представляет сложности. Однако в случае частиц неправильной формы, что характерно для микросферических катализаторов каталитического крекинга, требуется использование эквивалентного диаметра, позволяющего обобщенно описывать поведение таких частиц в потоке. Эквивалентный диаметр широко применяется при инженерных расчетах, включая определение расходов, перепада давления и сопротивлений в аппаратах с псевдоожиженным слоем.

Размер более крупных частиц (с диаметром более 1 мм) может быть определен различными методами в зависимости от их формы и физико-химических свойств. В случае частиц правильной геометрической формы применяются прямые измерения с использованием штангенциркуля или микрометра. Для частиц неправильной формы возможен расчет размера по массе известного количества частиц при заданной истинной плотности. Также может использоваться метод вытеснения жидкости, особенно в случае непористых частиц, что позволяет определить их объем и, соответственно, эквивалентный диаметр.

Для более точного описания геометрических характеристик частиц, имеющих отклонения от идеальной сферической формы, используются различные показатели несферичности. Их классификация и обобщение были представлены в

работе Зэнз и Омер [124]. В рамках настоящего исследования в качестве рабочей характеристики применяется однопараметрическая мера – сферичность ϕ_s, представляющая собой отношение площади поверхности эквивалентной по объему сферы к реальной поверхности частицы. Этот параметр позволяет учитывать влияние формы частиц на их гидродинамическое поведение и сопротивление движению в газовом потоке.

В таблице 3.5 приведен гранулометрический состав фракций катализатора крекинга, полученный в результате лабораторного анализа, включающего распределение по размерам и относительное содержание различных фракций.

Таблица 3.5 – Гранулометрический состав катализатора крекинга

Размеры, мкм	-210	-160	-100	-80	-40
	+160	+100	+80	+40	+0
Состав, масс. %	4,07	27,6	20,77	42,21	5,35
Массовая доля	0,0407	0,276	0,2077	0,4221	0,0535
Средние размер частиц между размерами фракций, мкм	185	130	90	60	20
Средний диаметр частиц, мм	0,185	0,13	0,09	0,06	0,02

На основании гранулометрического анализа производится расчет среднего диаметра частиц катализатора, который служит обобщенной характеристикой распределения по размерам. В настоящем исследовании в качестве среднего диаметра принят массово-средний диаметр (или диаметр по массе), определяемый по следующему выражению:

$$\overline{d_p} = \sum_{i=1}^{n} d_{p,i} \cdot \omega_i. \tag{3.10}$$

Для определения фактора формы материала, характеризующего степень отклонения частиц от идеальной геометрии, на первом этапе необходимо вычислить объем отдельной частицы. При известной массе и плотности катализатора расчет производится по формуле:

$$V_{\text{материала}} = \omega_{\text{материала}} \cdot V_{\text{гранулы}}. \tag{3.11}$$

Отсюда объем гранулы определяется как

$$V_{\text{гранулы}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3. \quad (3.12)$$

Далее определяется доля твердого материала в объеме частицы, то есть степень его уплотнения без учета внутрикристаллических и межчастичных пустот. Для этого рассчитываются объем материала и объем пор (пустот), приходящиеся на одну частицу, а затем – соответствующие значения на единицу массы:

$$V_{\text{пустот и материала}} = \frac{1}{\rho_{s(\text{истинная})}}. \quad (3.13)$$

$$V_{\text{материала в г}} = V_{\text{пустот и материала}} - V_{\text{пор}}. \quad (3.14)$$

Доля материала (без пустот), в свою очередь, равна:

$$\varphi_{\text{материала}} = \frac{V_{\text{материала в г}}}{V_{\text{пустот и материала}}}. \quad (3.15)$$

Объем материала в частице:

$$V_{\text{материала в частице}} = V_{\text{гранулы}} \cdot \varphi_{\text{материала}}. \quad (3.16)$$

Радиус материала:

$$r_{\text{материала}} = \left(\frac{V_{\text{материла в частице}} \cdot 3}{4 \cdot 3{,}14}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3.17)$$

Поверхность шара материала:

$$S_{\text{шара материала}} = 4 \cdot 3{,}14 \cdot r^2_{\text{материала}}. \quad (3.18)$$

Фактор формы катализатора определяется как:

$$\phi_s = \left(0{,}207 \cdot \left(\frac{S_{\text{шара материала}}}{V^{0{,}67}_{\text{материла в частице}}}\right)\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.19)$$

При таком определении ϕ_s=1 для сфер и 0<ϕ_s<1 для всех других форм частиц.

Для частиц неправильной формы, не обладающих выраженной анизотропией, применяется эквивалентный сферический диаметр, что позволяет использовать расчетные зависимости, полученные для сферических частиц [95]. Эффективный диаметр определяется как

$$d_{eff} = \phi_s \cdot d_{sph} \cong \phi_s \cdot d_p \qquad (3.20)$$

В большинстве операций с псевдоожиженным слоем частицы катализатора характеризуются неправильной формой и, как правило, не имеют выраженной анизотропии по размеру. В связи с этим, для расчетов используется эффективный (эквивалентный) диаметр частиц, который позволяет обобщенно описать их поведение в потоке. В настоящей работе в качестве характерного размера частиц в уравнении (3.20) принимается именно эффективный диаметр, определяемый на основе гранулометрического анализа.

3.3.2 Определение диапазона существования псевдоожижения

Поведение газотвердых систем определяется режимом течения и физико-механическими характеристиками частиц. В литературе выделяют несколько характерных режимов псевдоожижения [95], различающихся интенсивностью перемешивания, плотностью слоя и характером движения частиц. Основные типы псевдоожижения – пузырьковое, канальное с осевыми и плоскими пробками, турбулентное и разреженное с пневмотранспортом – представлены на рисунке 3.1.

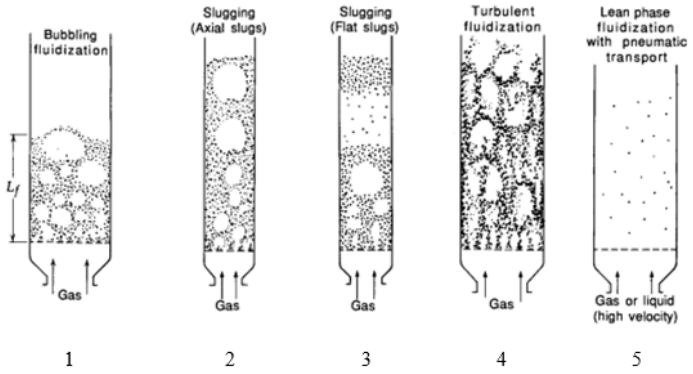


Рисунок 3.1 – Типы псевдоожижения: 1 – пузырьковое; 2 – канальное (с осевыми пробками); 3 – канальное (с плоскими пробками); 4 – турбулентное; 5 – разреженное

При увеличении скорости газа сверх значения, соответствующего началу псевдоожижения, в слое возникают барботаж и газовые каналы. Дальнейший рост расхода усиливает перемешивание и движение твердых частиц, однако расширение слоя остается умеренным относительно его высоты при минимальной скорости

псевдоожижения. Такой режим называют пузырьковым псевдоожижением, или барботажным слоем.

При повышении расхода газа за пределы пузырькового режима последовательно формируются пробково-осевой, пробковый и турбулентный режимы, а в предельном случае – режим пневматического транспорта. Границы между ними определяются размером частиц, геометрией слоя и гидродинамическими условиями. В дальнейшем анализе рассматривается пузырьковый режим как характерный для регенераторов каталитического крекинга.

Поведение частиц в псевдоожиженном слое определяется их размером и плотностью. Согласно классификации Гелдарта [125], различают четыре группы частиц:

Группа A – аэрируемые материалы с плотностью менее 1,4 г/см^3 и малым размером частиц; псевдоожижаются легко, при низких скоростях газа обеспечивают плавное расширение слоя без образования пузырей, при дальнейшем повышении скорости – контролируемое пузыреобразование;

Группа B – материалы пескоподобной природы; псевдоожижаются устойчиво, формируя пузырьковый слой с активным межфазным газообменом;

Группа C – связные и ультрадисперсные порошки, в которых межчастичные силы превышают силы, создаваемые потоком газа; псевдоожижаются с трудом либо требуют вибрационного воздействия. К этой группе относятся мука, крахмал, пудра;

Группа D – крупные и плотные частицы, склонные к фонтанированию, каналообразованию и неустойчивому пузыреобразованию. К этой группе относятся зерновые культуры, уголь, металлические руды.

Диаграмма классификации частиц «разность плотностей твердой и газовой фаз – диаметр частиц» приведена на рисунке 3.2.

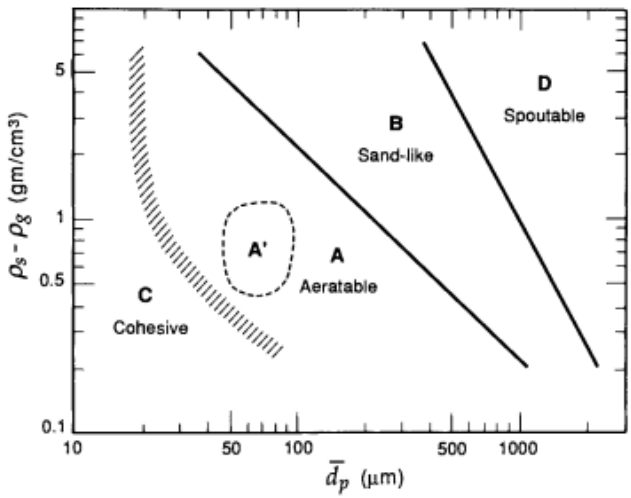


Рисунок 3.2 – Классификация частиц

По своим характеристикам катализатор, используемый на установке каталитического крекинга, относится к группе В. Для частиц этой группы характерно устойчивое пузырьковое псевдоожижение с достаточно интенсивным обменом газа между пузырьковой и эмульсионной фазами. Такие условия способствуют контакту кислорода с частицами катализатора и равномерному выжигу кокса в регенераторе.

Принадлежность катализатора к группе В еще не определяет режим его псевдоожижения в конкретном аппарате. Он зависит от условий работы регенератора, прежде всего от скорости восходящего газового потока и порозности слоя. При изменении этих параметров меняются характер движения частиц, интенсивность тепло- и массообмена и условия выжига кокса. Поэтому для дальнейших расчетов необходимо определить режим псевдоожижения при фактических параметрах работы установки.

На рисунке 3.3 показана диаграмма режимов псевдоожижения в зависимости от скорости газа и порозности слоя. Она предложена Avidan и Yerushalmi [126] по результатам экспериментального исследования газотвердой системы. Хотя диаграмма построена для определенных свойств газа и частиц, ее можно использовать для оценки переходов между режимами псевдоожижения в системах с близкими характеристиками.

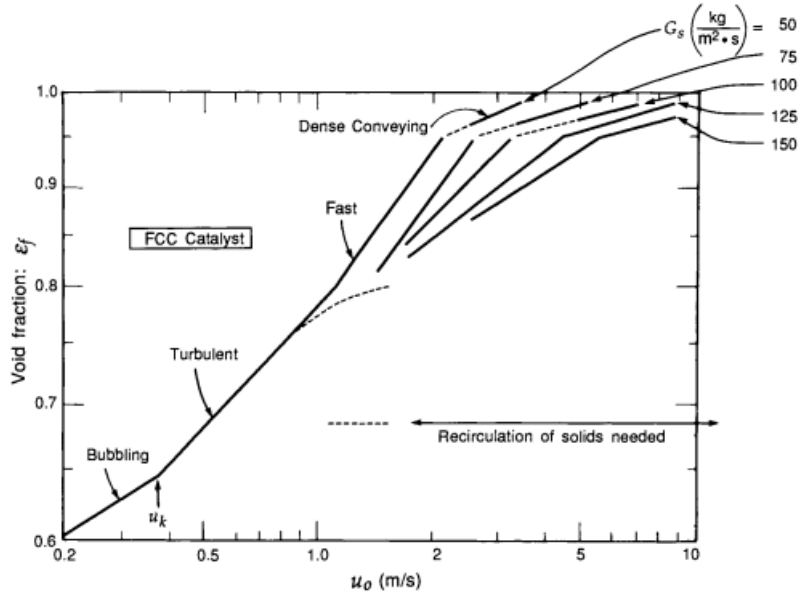


Рисунок 3.3 – Режимы течения газа в системе газ–твердое в зависимости реальной порозности от рабочей скорости газа

Для рассматриваемой установки рабочая скорость газа составляет $u_0 = 0{,}12$ м/с, рассчитанная по объемному расходу и площади поперечного сечения аппарата, при рабочей порозности слоя $\varepsilon = 0{,}52$. Указанным значениям на диаграмме соответствует область пузырькового псевдоожижения, что согласуется с принятым при постановке задачи двухфазным описанием слоя.

Количественное описание режима псевдоожижения основано на анализе сил, действующих на частицу в восходящем потоке газа. Переход твердой фазы в псевдоожиженное состояние наступает, когда сила аэродинамического сопротивления становится равной весу частицы с учетом выталкивающей силы. Одной из основных характеристик, используемых при таких расчетах, является скорость витания частицы – скорость газа, при которой частица находится во взвешенном состоянии. Для сферической частицы диаметром d_p, она определяется из баланса сил:

$$u_t = \left[\frac{4 \cdot d_p \cdot \left(\rho_s - \rho_g\right) \cdot g}{3 \cdot \rho_g \cdot C_D}\right]^{1/2}, \tag{3.21}$$

где C_D – коэффициент лобового сопротивления определенный экспериментально.

Для сферических частиц Haider и Levenspiel [127] предложили обобщенную зависимость для расчета коэффициента лобового сопротивления, полученную аппроксимацией экспериментальных данных в широком диапазоне чисел Рейнольдса:

$$C_D = \frac{24}{Re_p} + 3{,}3643 \cdot Re_p^{0{,}3471} + \frac{0{,}4607 \cdot Re_p}{Re_p + 2682{,}5}, \quad \text{для } \phi_s = 1 \tag{3.22}$$

Прогнозирование поведения конкретной газотвердой системы требует предварительного определения режима контакта между фазами. С этой целью различными исследователями были предложены диаграммы, отображающие характерные области существования различных режимов псевдоожижения. Хотя каждая из них имеет свою область применимости, наибольшее распространение получила диаграмма, разработанная Grace [128] на основе координат, впервые предложенных Zenz и Othmer [124].

Данная диаграмма строится в безразмерных координатах: по оси абсцисс откладывается безразмерный диаметр частицы d_p^*, а по оси ординат – безразмерная скорость газа u^*. Эти параметры рассчитываются по следующим выражениям:

$$d_p^* = d_p \cdot \left[\frac{\rho_g \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\mu^2}\right]^{\frac{1}{3}} = Ar^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{3}{4} \cdot C_D \cdot Re_p^2\right)^{\frac{1}{3}}, \tag{3.23}$$

и

$$u^* = u \cdot \left[\frac{\rho_g^2}{\mu \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}\right]^{\frac{1}{3}} = \frac{Re_p}{Ar^{\frac{1}{3}}} = \left(\frac{4}{3} \cdot \frac{Re_p}{C_D}\right)^{\frac{1}{3}}. \tag{3.24}$$

Эти переменные позволяют отразить универсальные зависимости, характерные для широкого спектра газотвердых систем.

Построение в таких координатах позволяет:

- определить условия, при которых начинается псевдоожижение (в том числе значение терминальной скорости осаждения частиц одного размера);
- уточнить границы между различными режимами контакта фаз;
- визуализировать модифицированную классификацию твердых частиц, основанную на типовом поведении в псевдоожиженном слое.

Диаграмма служит инструментом для предварительной оценки режима псевдоожижения при заданных физических свойствах системы и геометрических характеристиках твердой фазы.

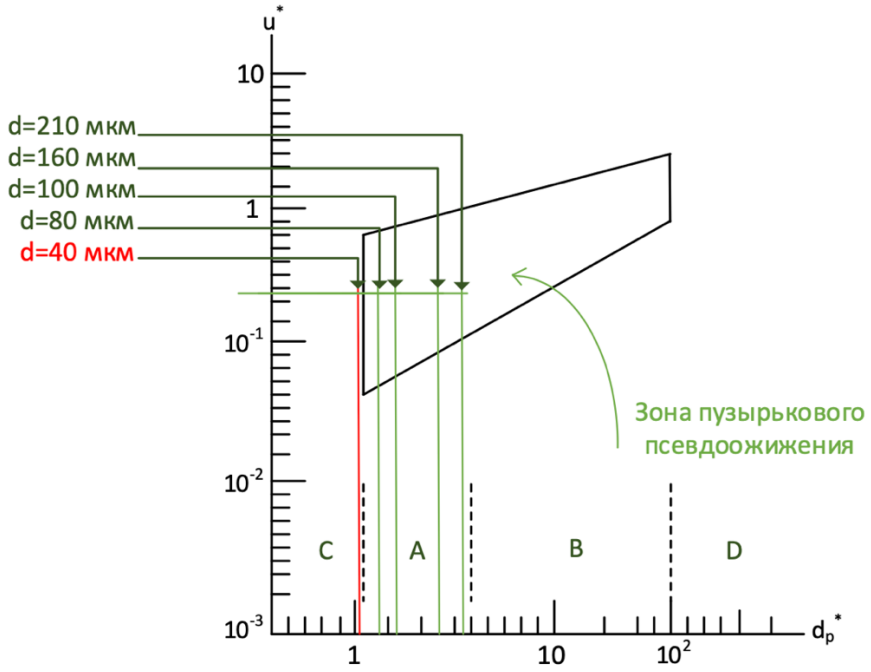


Рисунок 3.4 – Общая схема режима потока для всего диапазона контактирования газа с твердым веществом

На рисунке 3.4 показано распределение частиц катализатора по областям различных режимов псевдоожижения. Вертикальными линиями обозначены диаметры частиц от 40 до 210 мкм, соответствующие гранулометрическому составу используемого катализатора. Большинство фракций относится к группе B, для которой характерно устойчивое пузырьковое псевдоожижение.

Наиболее устойчивое состояние слоя при умеренных скоростях газа обеспечивают частицы размером 80–160 мкм. Частицы менее 40 мкм находятся вблизи границы с группой A. Для этой фракции характерна склонность к агрегации и образованию катализаторной пыли, что может влиять на устойчивость псевдоожиженного слоя.

Частицы размером 160–210 мкм относятся к более крупной фракции, для перехода которой в псевдоожиженное состояние необходима повышенная скорость газа. На участках с недостаточной подачей воздуха возможно образование

каналов и неравномерное движение газовой и твердой фаз. Однако основная масса катализатора представлена частицами, размеры которых позволяют поддерживать устойчивое пузырьковое псевдоожижение при рабочих условиях регенератора.

3.3.3 Определение гидродинамического режима движения реакционной смеси в регенераторе

Поверхностная скорость при минимальных условиях псевдоожижения (u_{mf}). В начальной стадии псевдоожижения объемная доля пустот в слое катализатора лишь незначительно превышает значение, характерное для уплотненного неподвижного слоя. Это состояние соответствует максимально разрыхленной структуре, при которой слой теряет способность оказывать значительное сопротивление внешней нагрузке и переходит в псевдоожиженное состояние. Поскольку непосредственное экспериментальное определение пористости слоя при минимальной скорости псевдоожижения затруднено, ее значение ε_{mf} может быть оценено расчетным путем по выражению (3.25).

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{ad}}, \tag{3.25}$$

где ρ_{bulk} – средняя насыпная плотность катализатора, кг/м^3;

ρ_{ad} – кажущаяся плотность катализатора, кг/м^3;

Поверхностная скорость газа при минимальных условиях псевдоожижения (u_{mf}) определяется путем комбинирования уравнений (3.26) и (3.27), описывающих баланс сил и гидродинамическое сопротивление в слое. В результате подстановки соответствующих выражений, для твердых частиц изотропной (приближенно сферической) формы получается квадратное уравнение относительно u_{mf}, что отражает нелинейную зависимость между скоростью псевдоожижения и физико-механическими параметрами системы.

$$\frac{\Delta p_b}{L_{mf}} = \left(1 - \varepsilon_{mf}\right) \cdot \left(\rho_s - \rho_g\right) \cdot \frac{g}{g_c}, \tag{3.26}$$

$$\frac{\Delta p_{fr}}{L_m} = 150 \cdot \frac{(1-\varepsilon_m)^2}{\varepsilon_m^3} \cdot \frac{\mu \cdot u_0}{\varepsilon_m^3} + 1{,}75 \cdot \frac{1-\varepsilon_m}{\varepsilon_m^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot u_0^2}{\phi_s \cdot d_p}, \tag{3.27}$$

$$\frac{1{,}75}{\varepsilon_{mf}^3 \cdot \phi_s} \cdot \frac{\left(d_p \cdot u_{mf} \cdot \rho_g\right)^2}{\mu} + \frac{150 \cdot \left(1-\varepsilon_{mf}\right)}{\varepsilon_{mf}^3 \cdot \phi_s^2} \cdot \left(\frac{d_p \cdot u_{mf} \cdot \rho_g}{\mu}\right) = \frac{d_p^3 \cdot \left(\rho_s - \rho_g\right) \cdot g}{\mu^2}, \tag{3.28}$$

Или

$$\frac{1{,}75}{\varepsilon_{mf}^3 \cdot \phi_s} \cdot \mathrm{Re}_{\mathrm{p.mf}}^2 + \frac{150 \cdot \left(1-\varepsilon_{mf}\right)}{\varepsilon_{mf}^3 \cdot \phi_s^2} \cdot Re_{p.mf} = \mathrm{Ar}. \tag{3.29}$$

где число Архимеда определяется как

$$Ar = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\mu^2}. \tag{3.30}$$

В частном случае очень мелких частиц уравнение (3.28) упрощается до

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{150 \cdot \mu} \cdot \frac{\varepsilon_{mf}^3 \cdot \phi_s^2}{1-\varepsilon_{mf}}, \tag{3.31}$$

при $Re_{p.mf} < 20$

Поскольку скорость минимального псевдоожижения u_{mf} является одним из ключевых параметров, необходимых для расчета и проектирования аппаратов с кипящим слоем, ее определению уделено значительное внимание в научной литературе. Проведено множество экспериментальных исследований, охватывающих широкий диапазон условий, типов частиц и физических свойств сред. На основе этих данных было предложено множество эмпирических и полуэмпирических корреляций для расчета u_{mf}.

Унос катализатора из псевдоожиженного слоя (u_t). Установлено [131], что скорость уноса твердых частиц из псевдоожиженного слоя напрямую связана с процессами сепарации частиц по размерам, происходящими в объеме слоя. Более мелкие и легкие частицы имеют более высокую склонность к уносу и в первую очередь покидают слой при достижении определенной скорости газа. Начало уноса можно описать через критическую скорость, соответствующую условию витания

частиц, определяемую по числу Рейнольдса Re_t, вычисляемому на основе терминальной скорости u_t [132].

Для оценки скорости газа, при которой возрастает вероятность уноса частиц катализатора из псевдоожиженного слоя, использована формула Тодеса, учитывающая аэродинамические и физико-механические характеристики твердой фазы:

$$Re_t = \frac{Ar}{18 + 0{,}61 \cdot \sqrt{Ar}}. \quad (3.32)$$

В этом уравнении число Архимеда рассчитывается по среднему диаметру частиц и скорости, отнесенной к полному сечению аппарата [131]:

$$Ar = \frac{g \cdot d_p^3}{\mu^2} \cdot \left(\frac{\rho_{ad} - \rho_g}{\rho_g} \right). \quad (3.33)$$

Отсюда скорость витания равна:

$$u_t = \frac{Re_t \cdot \mu}{d_p}. \quad (3.34)$$

Рабочая скорость псевдоожижения. Для определения рабочей скорости псевдоожижения в регенераторе установки каталитического крекинга необходимо, прежде всего, рассчитать площадь поперечного сечения аппарата, через которую осуществляется подача воздуха. Это значение используется для перехода от объемного расхода газа к поверхностной скорости потока. Расчет выполняется по следующему выражению:

$$A = \frac{\pi \cdot D^2}{4}, \quad (3.35)$$

где A – площадь поперечного сечения регенератора, м^2;

D – внутренний диаметр регенератора, м.

Отсюда рабочая скорость в аппарате равна:

$$u_0 = \frac{G_{air}}{A}, \quad (3.36)$$

При расходе воздуха на регенерацию 140 000 нм^3/ч расчетная рабочая скорость газа с учетом геометрических характеристик аппарата и условий

движения газового потока составляет 0,12 м/с. Полученное значение использовано для оценки условий уноса частиц катализатора различного размера.

По уравнениям (3.32)–(3.34) рассчитаны скорости витания частиц катализатора диаметром от 20 до 200 мкм. Установлено, что с увеличением диаметра частиц в указанном диапазоне скорость витания возрастает от 0,0289 до 0,6361 м/с. Для частиц размером 40 мкм она составляет 0,0954 м/с, что ниже рабочей скорости газа. При диаметре 50 мкм скорость витания достигает 0,1346 м/с и уже превышает скорость газового потока. Для частиц диаметром 130 мкм расчетное значение составляет 0,4357 м/с. Зависимости скорости витания и числа Рейнольдса от диаметра частиц катализатора приведены на рисунке 3.5.

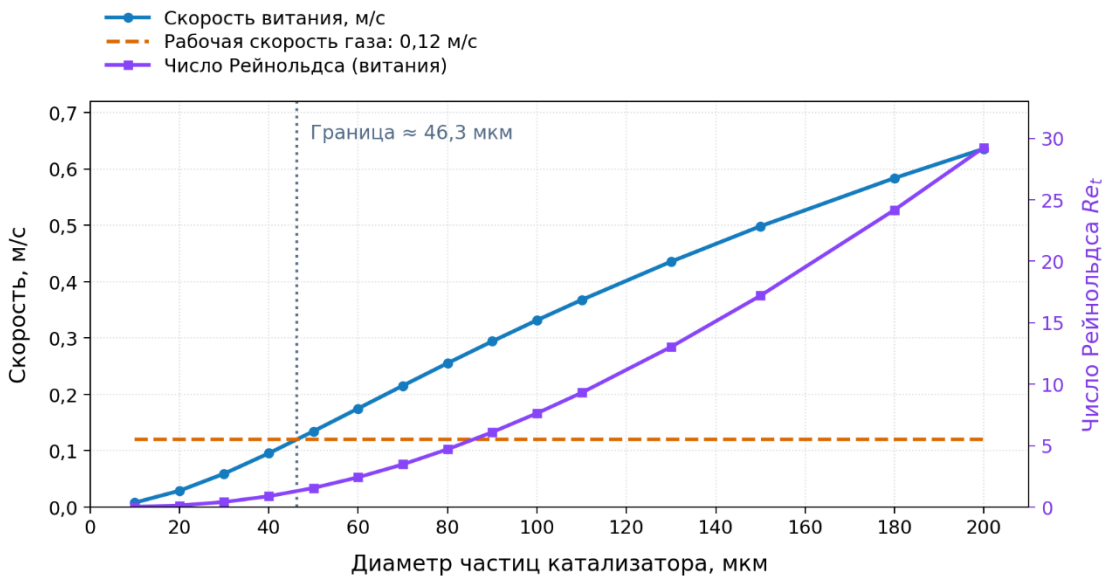


Рисунок 3.5 – Зависимость скорости витания и числа Рейнольдса от диаметра частиц катализатора

Сопоставление расчетных значений показывает, что наибольшая вероятность уноса характерна для мелкодисперсной фракции катализатора размером менее 40–50 мкм. При этом массовая доля частиц размером менее 40 мкм составляет 2,5 %. Для основной массы катализатора скорость витания превышает принятую рабочую скорость газа. Следовательно, возможный унос мелких частиц не свидетельствует о разрушении плотного слоя и переходе всего объема катализатора в режим пневматического транспорта. Полученные зависимости используются при

дальнейшем расчете количества катализатора, поступающего с дымовыми газами в циклонные устройства.

3.3.4 Расчет характеристик кипящего слоя в зависимости от рабочих параметров

Высота неподвижного слоя катализатора в регенераторе представляет собой важный параметр, используемый при расчете пористости, времени пребывания частиц и других гидродинамических характеристик. Этот показатель зависит от загрузочной массы катализатора, плотности твердой фазы и геометрии аппарата. При известных значениях объемной массы (насыпной плотности) катализатора и площади поперечного сечения регенератора, высота неподвижного слоя может быть определена из следующего выражения:

$$L_{mf} = \frac{\tau \cdot G_p}{A \cdot p_{bulk}}, \tag{3.37}$$

где A – площадь поперечного сечения регенератора, м^2;

τ – время обновления системы, с;

G_p – массовый расход катализатора в регенератор, т/с;

p_{bulk} – насыпная плотность катализатора, г/см^3.

Для определения высоты неподвижного слоя катализатора в регенераторе предварительно было рассчитано время полного обновления катализатора в системе, исходя из известной массы катализатора, находящегося в аппарате, и массового расхода циркулирующего катализатора. Это время характеризует оборачиваемость системы и позволяет оценить среднее количество катализатора, присутствующее в псевдоожиженном слое в каждый момент времени.

Следовательно, время обновления системы:

$$\tau = \frac{m_p}{G_p} \tag{3.38}$$

В плотном пузырящемся псевдоожиженном слое катализатора формируются области, обедненные твердой фазой, которые в литературе обозначаются как газовые карманы, пустоты или просто пузырьки. Поведение таких слоев во многом

аналогично бурлящим жидкостям, в которых наблюдаются схожие закономерности движения пузырей в жидкой среде.

Аналогия между псевдоожиженным слоем и бурлящей жидкостью проявляется в следующих характеристиках:

- Форма пузырьков: небольшие пузыри, как правило, имеют близкую к сферической форму, тогда как крупные пузыри приобретают сплющенную или искаженную форму, приближающуюся к сферической шапочке.
- Скорость подъема: малые пузыри поднимаются с относительно небольшой скоростью, в то время как крупные пузыри поднимаются значительно быстрее.
- Слияние пузырей: пузыри могут сливаться в цепочки, образуя более крупные структуры. При этом наблюдается изменение скорости их подъема, схожее по характеру с поведением пузырей в жидкой среде.
- Гидродинамическая зависимость: скорость движения пузырей определяется сходными факторами как в жидкостно-газовых, так и в газотвердых системах, и может быть описана аналогичными выражениями.

В частности, скорость подъема большого одиночного пузыря, имеющего форму сферической шапочки, в жидкости хорошо описывается выражением, предложенным Дэвисом и Тейлором [133]:

$$u_{br} = \frac{2}{3} \cdot (g \cdot R_n)^{\frac{1}{2}}, \qquad \frac{d_b}{d_t} < 0{,}125 \tag{3.39}$$

где R_n – радиус кривизны в верхней части пузырька;

g – ускорение свободного падения, м/с^2.

Более удобно, экспериментальная скорость подъема пузырьков, измеренная Дэвидсоном [134], может быть выражена как

$$u_{br} = 0{,}711 \cdot \left(g \cdot d_p\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{3.40}$$

где d_p – диаметр сферы, имеющей тот же объем, что и сферический пузырь.

$$d_p = \sqrt{\frac{S_0}{\pi}} \cdot 2, \tag{3.41}$$

где

$$S_0 = A \cdot f_c \cdot 100. \quad (3.42)$$

Рассчитанная скорость подъема пузыря (диаметром 18 см) составляет 0,945 м/с, что указывает на интенсивное перемешивание слоя и активное перемещение газовой фазы через псевдоожиженный слой катализатора. Такое значение характерно для крупных пузырей и свидетельствует о наличии развитой пузырьковой фазы, способной существенно влиять на равномерность теплового режима, газообмен и унос мелких фракций катализатора в зоне регенерации.

Восходящая скорость газа при минимальных условиях псевдоожижения:

$$u_f = \frac{u_{mf}}{\varepsilon_0}. \quad (3.43)$$

Отношение радиусов облака и пузыря:

$$R_c = \left(\frac{u_{br} + 2 \cdot u_f}{u_{br} - u_f}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3.44)$$

Радиус облака вокруг пузыря:

$$R_o = \frac{d_p}{2} \cdot R_c. \quad (3.45)$$

Перепад давления в псевдоожиженном слое является одним из ключевых параметров, определяющих устойчивость слоя, степень псевдоожижения и равномерность распределения газа. При установившемся псевдоожиженном режиме перепад давления в слое в первом приближении равен весу слоя твердых частиц, приходящемуся на единицу площади сечения, и может быть рассчитан по следующему выражению:

$$\Delta p_b = \left(1 - \varepsilon_{mf}\right) \cdot \left(\rho_s - \rho_g\right) \cdot g \cdot L_{mf} \quad (3.46)$$

Газораспределительная решетка обеспечивает равномерное поступление воздуха в псевдоожиженный слой и играет ключевую роль в стабилизации режима кипения. Для надежной работы псевдоожиженного слоя необходимо, чтобы перепад давления на распределителе превышал локальные колебания давления в слое, возникающие из-за образования и движения пузырей. Это обеспечивает устойчивое и равномерное распределение газа по всей площади сечения аппарата.

Перепад давления через распределительную решетку:

$$\Delta p_d = 0{,}3 \cdot \Delta p_b. \quad (3.47)$$

В инженерной практике рекомендуемый перепад давления на распределительной решетке составляет не менее 10–20 % от общего перепада давления через слой, но не ниже 3–5 кПа, чтобы предотвратить каналообразование и обеспечивать стабильность режима псевдоожижения.

Расчетный перепад давления в псевдоожиженном слое катализатора составляет 36,1 кПа. Перепад давления на газораспределительной решетке равен 10,8 кПа, что составляет около 30 % от перепада давления в слое. Полученное соотношение соответствует принятому условию устойчивого распределения воздуха по сечению регенератора и снижает вероятность образования каналов в псевдоожиженном слое.

Скорость истечения газа через отверстия в распределительной решетке является важным параметром, определяющим эффективность распределения воздуха по сечению аппарата и предотвращение забивания отверстий катализаторной пылью. Она может быть рассчитана на основе уравнения Торричелли, с учетом коэффициента расхода C_d (обычно 0,6–0,8 для круглых отверстий):

Скорость газа через отверстие:

$$u_{or} = C_d \cdot \left(\frac{2 \cdot \Delta p_{\text{p}}}{\rho_g} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.48)$$

где C_d – коэффициент пропускной способности отверстия.

Для обеспечения равномерного распределения газа по псевдоожиженному слою необходимо правильно определить количество отверстий в распределительной решетке. Количество отверстий на единицу площади рассчитывается из условия равенства общего расхода воздуха через отверстия и подаваемого расхода в слой.

$$N = \frac{u_0}{\frac{\pi}{4} \cdot d_p^2 \cdot u_{or}} \quad (3.49)$$

Для корректной работы распределительной решетки важно обеспечить такое число и диаметр отверстий, при котором скорость истечения газа остается в допустимом диапазоне (обычно 40–100 м/с). Один из ключевых параметров при этом – отношение объемного расхода воздуха к суммарной площади сечения отверстий, которое позволяет проверить, обеспечивают ли отверстия требуемый расход газа.

$$G_s = \frac{(u_0 - u_{mf}) \cdot 10^2}{N}. \tag{3.50}$$

Диаметр пузырька, образующегося на поверхности газораспределительной решетки, представляет собой начальный размер газовой полости, возникающей при выхлопе воздуха в псевдоожиженный слой. Этот параметр важен для определения режима псевдоожижения, расчета скорости подъема пузырей и оценки степени расширения слоя.

$$d_b = \frac{\left(\frac{6 \cdot G_s}{\pi}\right)^{0,4}}{g^{-0,2} \cdot 100}. \tag{3.51}$$

Диаметр пузыря в псевдоожиженном слоя:

$$D_f = 1{,}4 \cdot \rho_r \cdot d \cdot \frac{u_0}{u_{mf}} \cdot \frac{L_{mf}}{2} + d_b \tag{3.52}$$

Экспериментальные исследования барботажных псевдоожиженных слоев показали, что при увеличении расхода газа выше минимальной скорости псевдоожижения весь избыточный объем газа проходит через слой преимущественно в виде пузырьков. При этом эмульсионная (плотная) фаза остается в состоянии, близком к условиям минимального псевдоожижения, то есть слабо возмущенной. В отличие от газожидкостных систем, в псевдоожиженных слоях реализуется активный обмен газа между пузырьковой и плотной фазами, что влияет на равномерность распределения компонентов и эффективность тепломассообмена.

Полученные результаты позволяют рассматривать слой при минимальной скорости псевдоожижения как аналог жидкости с чрезвычайно низкой (почти пренебрежимой) вязкостью. При дальнейшем увеличении скорости газа

избыточное количество проходит через слой в виде пузырей, которые поднимаются вверх аналогично пузырям в жидкости малой вязкости. При этом общая пустотность слоя, за исключением объема, занятого пузырями, остается близкой к величине пористости при минимальном псевдоожижении.

Таким образом, при $u_0 \approx u_{mf}$ твердые частицы находятся в состоянии относительного покоя, а при $u_0 > u_{mf}$ наблюдается активное взбивание, перемешивание и циркуляция частиц, обусловленные действием поднимающихся пузырей. Эти процессы играют ключевую роль в обеспечении интенсивного тепло- и массообмена в регенераторе каталитического крекинга.

Одним из первых значительных шагов в описании поведения газа в пузырьковой фазе псевдоожиженного слоя стала модель Дэвидсона [134], разработанная для анализа движения пузырей и взаимодействия с твердой фазой. Эта модель позволила учесть распределение давления, перемещение частиц и поведение газа как в двух, так и в трехмерных слоях.

Модель основана на следующих допущениях (постулатах):

- Постулат 1. Газовый пузырь не содержит твердых частиц и сохраняет форму сферы в трехмерном случае или цилиндра в двумерном случае. Это позволяет упростить геометрию задачи и анализ сил на границе фаз.
- Постулат 2. При подъеме пузыря твердые частицы слоя отталкиваются от него, подобно тому, как это происходит в несжимаемой невязкой жидкости. Таким образом, движение твердой фазы вблизи пузыря моделируется аналогично обтеканию тела в идеальной жидкости.
- Постулат 3. Газ в эмульсионной (плотной) фазе течет как несжимаемая вязкая жидкость, то есть в рамках модели пористой среды. Соответственно, относительная скорость между газом и твердой фазой подчиняется закону Дарси, который в проекции на произвольное направление x записывается как:

$$\left(u_{gas} - u_{solid}\right)_x = -K \cdot \frac{\delta p}{\delta x} \tag{3.53}$$

При разработке модели Дэвидсона также вводятся следующие разумные граничные условия, обеспечивающие замкнутость задачи и физическую интерпретируемость решения:

Вдали от пузырька устанавливается невозмущенный градиент давления в эмульсионной фазе, соответствующий условиям стационарного течения газа через слой при отсутствии локальных возмущений.

Внутри пузырька давление считается постоянным по всему объему, что соответствует идеализации газа как несжимаемой фазы в пределах отдельного пузыря.

Совокупность этих трех постулатов и двух граничных условий позволяет полностью задать картину течения как для твердой, так и для газовой фаз вблизи поднимающегося пузыря, а также определить соответствующее распределение давления.

В частности, второй постулат (о смещении частиц аналогично движению в несжимаемой невязкой жидкости) дает возможность применять теорию потенциального течения для описания траекторий движения твердых частиц. Это означает, что поле скоростей частиц можно получить из потенциала скорости, аналогично классическим задачам гидродинамики.

На рисунке 3.6 представлена схема, иллюстрирующая характерные линии тока и распределение давления вокруг поднимающегося газового пузыря в псевдоожиженном слое, полученные в рамках модели Дэвидсона.

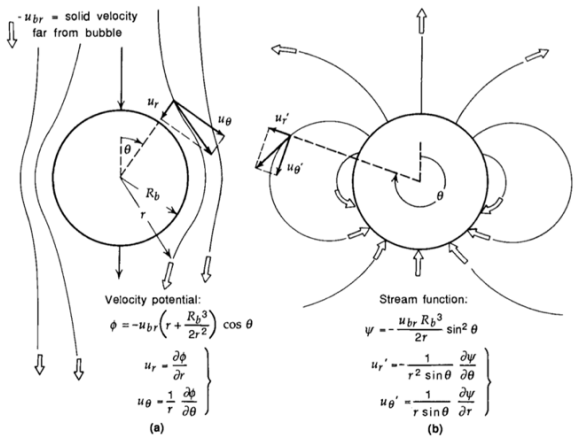


Рисунок 3.6 – Схема движения твердых частиц в радиусе поднимающегося пузыря согласно теории потенциального течения: (а) в системе, связанной с пузырьком; (б) в неподвижной системе

Согласно третьему постулату модели Дэвидсона, движение газа в плотной фазе рассматривается как течение несжимаемой вязкой жидкости. При стационарном течении и незначительном изменении плотности применение закона Дарси позволяет описать распределение давления вокруг пузыря уравнением Лапласа. На основании трех постулатов модели с учетом граничных условий получают аналитические выражения для давления и скоростей газа вблизи поднимающегося пузыря.

Рассчитанное по модели Дэвидсона распределение давления имеет симметричный характер и показывает, как движение пузыря влияет на окружающий газовый поток. Схема распределения давления вокруг пузыря представлена на рисунке 3.7.

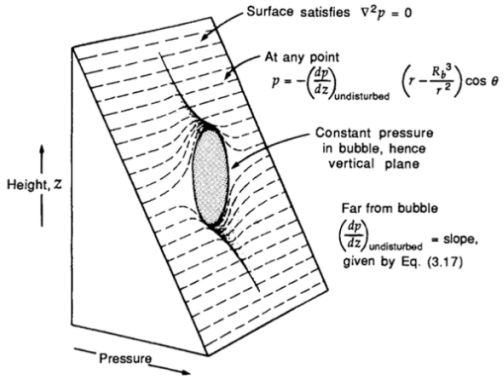


Рисунок 3.7 – Представление распределения давления вблизи трехмерного пузырька

Из распределения давления следует, что под поднимающимся пузырем давление ниже, чем в окружающей эмульсионной фазе, а в верхней части пузыря, наоборот, выше. Возникающая разность давлений приводит к поступлению газа в пузырь снизу и его выходу через верхнюю часть. За счет этого происходит обмен газом между пузырьковой и эмульсионной фазами.

На рисунке 3.8 показано рассчитанное распределение скоростей газа при его поступлении в пузырь и выходе из него. Характер движения газа определяется

скоростью подъема пузыря относительно окружающей эмульсионной фазы. При установившемся режиме псевдоожижения такая схема течения сохраняет свои основные особенности.

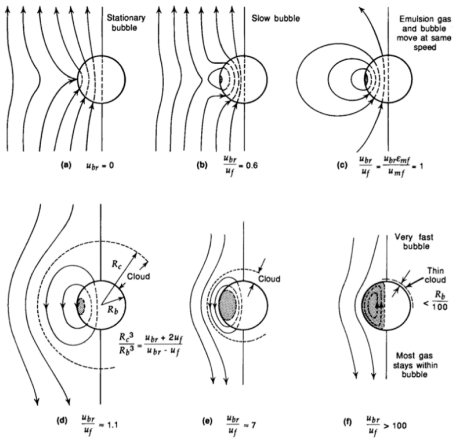


Рисунок 3.8 – Газовые потоки вблизи одиночного поднимающегося пузыря согласно модели Дэвидсона: (а) верхние схемы иллюстрируют медленно движущийся, устойчивый (безоблачный) пузырь; (б) нижние схемы отображают быстро движущийся, турбулентный (затуманивающийся) пузырь

На рисунке 3.7 также продемонстрированы принципиальные различия в характере газового потока в зависимости от относительной скорости подъема пузыря. В случае, когда пузырь поднимается медленнее, чем окружающая газовая эмульсия, наблюдается устойчивая структура потока без заметного проникновения газа из плотной фазы в пузырь – так называемый безоблачный пузырь. Напротив, при более высокой скорости пузыря возникает интенсивный обмен между фазами, сопровождающийся захватом газа из эмульсионной фазы внутрь пузыря, что визуально проявляется как затуманивание пузыря.

Высота кипящего слоя катализатора в регенераторе определяется как сумма высоты неподвижного слоя и прироста высоты, обусловленного расширением слоя при псевдоожижении. Для корректного расчета этого параметра необходимо учесть особенности протекания газотвердого потока, в частности – формирование пузырей в плотной зоне слоя и их влияние на общий объем.

Образование пузырьков на поверхности распределительной решетки, может быть вычислено на основе работы Davidson и Harrison [135], где $G = (u - u_{mf})/n_0$. Следовательно, в общем случае диаметр пузырьков в псевдоожиженном слое может быть равен

$$\widetilde{D}_{\text{B}} = 1{,}4 \cdot p_p \cdot d_p \cdot \left(\frac{u_0}{u_{mf}}\right) \cdot \frac{L_{mf}}{2} + D_0, \tag{3.54}$$

где

$$D_0 = \frac{\left(\frac{6 \cdot G}{\pi}\right)^{0{,}4}}{g^{0{,}2}}, \tag{3.55}$$

где D_0 – диаметр пузыря на поверхности распределительной решетки, м.

Исходя их полученных значений, высота кипящего слоя может быть выражен как:

$$\frac{L - L_{mf}}{L_{mf}} = \frac{u - u_{mf}}{0{,}711 \cdot \left(g \cdot \widetilde{D}_{\text{B}}\right)^{\frac{1}{2}}}, \tag{3.56}$$

где L – высота кипящего слоя, м;

L_{mf} – высота неподвижного слоя.

Соотношение расчетной высоты неподвижного слоя к объему расширенного кипящего слоя находится в пределах ±10 % от единицы, что свидетельствует о благоприятном согласовании модельных и расчетных параметров. Это подтверждает применимость расчетной зависимости для определения толщины слоя с удовлетворительной точностью. Таким образом, при разработке модели регенератора данное уравнение может быть использовано для вычисления высоты слоя в состоянии псевдоожижения.

Как только становится известна высота расширенного слоя (высота кипящего слоя), можно перейти к расчету рабочей порозности слоя (ε) по следующему соотношению:

$$1 - \varepsilon = \frac{L_{mf}}{L} \cdot \left(1 - \varepsilon_{mf}\right) \tag{3.57}$$

Таким образом, при известной рабочей порозности и высоте кипящего слоя L = 10,91 подтверждается, что режим псевдоожижения реализуется устойчиво, с

характерным расширением слоя почти в 2,3 раза по сравнению с неподвижным. Полученные параметры лежат в пределах, типичных для промышленных регенераторов каталитического крекинга, и могут быть использованы для дальнейших расчетов времени пребывания, теплообмена и уноса катализатора.

3.3.5 Определение коэффициента диффузии и массообмена

В результате перемещения твердых частиц и интенсивного барботажа псевдоожижающий газ проходит через слой катализатора по сложной, многофазной траектории. Для точного прогнозирования гидродинамического поведения слоя, особенно в условиях протекания каталитических реакций, необходимо учитывать не только распределение газового потока, но и его диспергирование, а также массообмен между пузырьковой и эмульсионной фазами.

Как показано ранее, пузырьки в псевдоожиженном слое имеют достаточно четко выраженные границы, через которые газ может проникать и покидать пузырь. В случае медленно поднимающихся безоблачных пузырей газ перетекает непосредственно из эмульсионной фазы в пузырь и обратно. Однако при наличии пузырей с интенсивным помутнением газообмен становится двухступенчатым: сначала между пузырем и облаком твердых частиц, окружающим его, а затем между этим облаком и основной эмульсионной фазой.

Для описания этого механизма используется двухзонная модель обмена, в которой газовый пузырь окружен облаком взвешенных частиц. В такой модели газ, поступающий в пузырь, частично выходит напрямую в эмульсионную фазу, а частично задерживается в облаке, взаимодействуя с твердой фазой. Это усложняет массообмен и влияет на эффективность реакции, особенно в зонах активного горения кокса или подачи воздуха.

На рисунке 3.9 схематично показана простая модель облачного пузыря с направленным (восходящим или нисходящим) потоком газа в эмульсионной фазе. Эта модель позволяет описать динамику обмена и использовать ее в расчетах кинетики процессов регенерации катализатора.

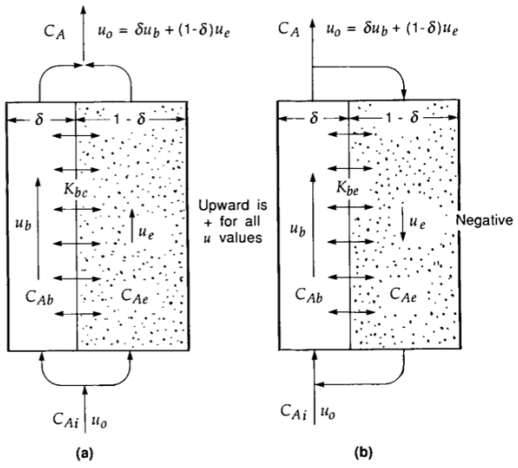


Рисунок 3.9 – Двухзонная модель для определения коэффициента газообмена между пузырьком и остальной частью псевдоожиженного слоя: (а) схема при восходящем потоке эмульсионного газа; (б) схема при нисходящем потоке эмульсионного газа

Для количественной оценки газообмена между фазами применяются методы анализа импульсного и ступенчатого отклика с использованием индикаторов (маркирующих веществ). По отклику системы можно рассчитать коэффициент обмена между пузырьковой и эмульсионной фазами (K_{be}), который зависит от диаметра пузырей, скорости их подъема, концентрации частиц и режима псевдоожижения.

Коэффициенты массообмена между пузырьковой и эмульсионной фазами связаны в виде [136]:

$$\frac{1}{K_{be}} = \frac{1}{K_{ce}} + \frac{1}{K_{bc}}, \tag{3.58}$$

где K_{ce} – коэффициент массопереноса между фазой облака пузыря и эмульсионной фазой;

K_{bc} – коэффициент массопереноса между пузырьковой и облачной фазами.

В модели с двумя областями, окружающими поднимающийся пузырь (ядро пузыря и облако частиц), важным параметром, характеризующим интенсивность массообмена, является коэффициент газообмена между облаком пузыря и

эмульсионной фазой K_{ce}. Этот коэффициент определяет скорость перехода газа из облака в основную массу эмульсионной фазы и обратно, и может быть выражен как

$$K_{ce} = 6{,}77 \cdot \left(\frac{\varepsilon_0 \cdot D \cdot u_{br}}{d_b^3} \right) \tag{3.59}$$

где ε_0 – порозность неподвижного слоя катализатора;

d_b – эффективный диаметр пузырька;

D – коэффициент диффузии воздуха через слой катализатора.

u_{br} – является скоростью подъема одиночных пузырьков в псевдоожиженных слоях.

В рамках трехзонной модели псевдоожиженного слоя, учитывающей существование пузыря, окружающего его облака частиц и основной эмульсионной фазы, коэффициент K_{bc} характеризует скорость массообмена между газом внутри пузыря и газом в облаке частиц. Данный коэффициент описывает начальный этап обмена в сложной массообменной цепочке «пузырь → облако → эмульсия»:

$$K_{bc} = \frac{4{,}5 \cdot u_{mf}}{d_b} + \frac{5{,}85 \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot g^{\frac{1}{4}}}{d_b^{\frac{5}{4}}} \tag{3.60}$$

Для оценки коэффициентов молекулярной диффузии D_{AB} в бинарных газовых смесях при умеренных температурах и невысоких давлениях может использоваться эмпирическое уравнение в следующем виде:

$$D_{AB} = \frac{10^{-7} \cdot T^{1{,}75} \left[\frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B} \right]^{0{,}5}}{P \cdot \left[\theta_A^{0{,}33} + \theta_B^{0{,}33} \right]^2}, \tag{3.61}$$

где A – компонент Воздух;

B – компонент Дымовой газ;

$M_{A,\mathrm{B}}$ – молекулярная масса компонентов, г/моль;

θ – мольный объем компонентов.

С физической точки зрения, коэффициент массообмена K_{be} можно интерпретировать как удельный поток газа от пузырька к эмульсионной фазе, при этом предполагается равный встречный поток в обратном направлении – от

эмульсии к пузырьку. Это позволяет рассматривать K_{be} как характеристику эффективной скорости поперечного переноса между фазами.

Аналогичным образом трактуются и коэффициенты K_{bc} (обмен между пузырьком и облаком) и K_{ce} (обмен между облаком и эмульсией), которые в рамках трехзонной модели могут использоваться как взаимозаменяемые параметры, описывающие последовательные стадии фазового массообмена. Эти коэффициенты часто называют скоростями поперечного потока или межфазными коэффициентами переноса.

Полученное значение коэффициента газообмена K_{be} характеризует умеренно интенсивный обмен газом между пузырьковой и плотной фазами и соответствует условиям, типичным для промышленных псевдоожиженных слоев. Это значение использовано при расчетах кинетики горения кокса в рамках математической модели регенератора, где процессы переноса между фазами существенно влияют на распределение кислорода и температурный режим.

3.4 Расчет показателей работы циклонов регенератора каталитического крекинга

Для оценки эффективности газоочистки в регенераторе каталитического крекинга важным этапом является анализ работы внутренних циклонных аппаратов, предназначенных для улавливания уносимых с дымовыми газами частиц катализатора. Поскольку конструкция и режим работы циклона существенно влияют на степень уноса и возврат катализатора в слой, проведение инженерных расчетов требует поэтапного подхода с учетом как аэродинамических параметров потока, так и характеристик твердой фазы.

Расчет циклонов проводился методом последовательных приближений в следующем порядке:

1. В соответствии с технологическим регламентом установки каталитического крекинга, оптимальная линейная скорость газа на входе в циклоны 1-й ступени регенератора должна быть в пределах от 17 до 20 м/с. Исходя из этого, принимаем оптимальную скорость газа в аппарате: $\upsilon_{opt} = 17$ м/с.

2. Расчет реальной скорости в аппарате определялся несколькими методами:

А) Метод компании Honeywell UOP, являющейся лицензиаром большинства установок каталитического крекинга в России и за рубежом.

По данному методу, производится расчет площади сечения циклонов 1-й ступени, равная 1,868 м^2. В данном расчете, приводится ряд постоянных величин: Константа по влажности воздуха для учета соотношения кокса в регенераторе (при соотношении воздуха и кокса 14,25 и содержании воды 0,02 фунта воды/фунт сухого воздуха – постоянная равна 1,06325. Атмосферное давление окружающей среды (постоянная): 1,033 кг/см^2, соответственно:

$$\upsilon = \frac{\frac{CFQ_tP_s(T_b + T_f)}{(P_b + P_f)T_b}}{3600A_t}, \tag{3.62}$$

где υ – скорость газа в циклоне, м/с;

CF – константа по влажности воздуха для учета соотношения кокса в регенераторе;

Q_t – объемный расход воздуха в регенератор, нм^3/ч;

P_s – абсолютное стандартное давление, кг/см^2;

T_b – абсолютная стандартная температура, 273,15 К;

T_f – температура разбавленной фазы регенератора, °С;

P_b – атмосферное давление окружающей среды, кг/см^2;

P_f – давление в регенераторе, кг/см^2;

A_t – площадь сечения входа 1-й ступени циклонов, м^2.

Данная скорость незначительно выше оптимальной скорости в аппарате.

Б) Второй метод основан на расчете НИИОГАЗ. Первоначально определяют площадь сечения циклонов [5]:

$$S = \frac{G_g}{\upsilon_{opt}}, \tag{3.63}$$

где G_g – объемный расход дымовых газов в циклоны 1-й ступени, м^3/с, который был найден исходя из заводских данных аппарата:

$$G_g = \frac{760 Q_t T_{air}}{273{,}15 P_{f2}}, \tag{3.64}$$

где T_{air} – температура воздуха на регенерацию, К;

P_{f2} – давление в регенераторе, мм.рт.ст.

В свою очередь, для сравнения полученных результатов, площадь сечения циклонов регенератора была найдена по технологическим размерам циклонов аппарата на основании заводских данных:

$$S = \pi r^2. \tag{3.65}$$

Площадь входного сечения циклонов первой ступени, рассчитанная по методике лицензиара установки, составляет 1,868 м^2. По конструктивным размерам аппарата получено значение 1,8 м^2. Расхождение между результатами составляет 3,8 %, что указывает на их удовлетворительное согласование. Для дальнейшего определения скорости дымовых газов принята площадь сечения 1,8 м^2, соответствующая фактической конструкции циклонов.

Далее, рассчитав площадь сечения циклонов регенератора, находим диаметр циклонов, задаваясь их количеством и округляя до стандартного значения. Получаем:

$$N = 1;\ D_1 = \sqrt{4S/\pi N}, \tag{3.66}$$

$$N = 12; D_{12} = \sqrt{4S/\pi N}. \tag{3.67}$$

где N – количество циклонов в группе.

Результат расчета согласуется с заводскими данным размеров циклонов регенерации.

Вычисляем действительную скорость газа в циклонах и сравниваем ее с оптимальной:

$$N = 1;\ \upsilon_1 = 4V_г/\pi D_1^2 N \tag{3.68}$$

$$N = 12; \upsilon_1 = 4V_г/\pi D_1^2 N \tag{3.69}$$

3. Расчет потерь давления в единичном циклоне и группе циклонов.

Потери давления в циклоне определяется исходя из коэффициента сопротивления одиночного циклона и поправочных коэффициентов для диаметра циклона, на запыленность газа и учитывающий дополнительные потери давления,

связанные с компоновкой циклонов в группу. Коэффициент гидравлического сопротивления рассчитывается следующим образом [5]:

$$\zeta = K_1 K_2 \zeta_{\text{оц}} + K_3, \tag{3.70}$$

где K_1 – поправочный коэффициент на диаметр циклона;

K_2 – поправочный коэффициент на запыленность газа;

K_3 – коэффициент, учитывающий дополнительные потери давления, связанные с компоновкой циклонов в группу.

Для одиночного циклона $K_3 = 0$.

Потери давления в одиночном циклоне:

$$\Delta P = \zeta \cdot \frac{\rho \upsilon^2}{2}. \tag{3.71}$$

Потери давления в группе циклонов:

$$\Delta P = \zeta \cdot \frac{\rho \upsilon^2}{2}. \tag{3.72}$$

В соответствии с технологическим регламентом установки каталитического крекинга, перепад давления в циклонах не должен превышать 0,2 кгс/см^2. Результаты расчета перепада давления на циклонах соотносятся с заводскими данными 0,03 кгс/см^2.

Математическая модель циклона включает в себя баланс массы, энергии, а также оценку аэродинамического сопротивления аппарата (перепада давления). Наиболее важными эксплуатационными характеристиками циклона являются именно перепад давления и эффективность сепарации твердых частиц, поскольку они определяют, как степень возврата катализатора в реакционную зону, так и потери давления в системе газоочистки [137–139].

Перед составлением балансовых уравнений необходимо, чтобы значения эффективности улавливания частиц катализаторной пыли и перепада давления либо были заданы, либо могли быть предсказаны на основе условий эксплуатации аппарата. Согласно экспериментальным данным, данные параметры существенно зависят от следующих факторов:

- массового расхода катализатора;

- объемного или массового расхода дымового газа;
- физических свойств газа и частиц (в том числе размера и плотности частиц, вязкости и плотности газа);
- геометрических характеристик циклона (диаметр корпуса, высота, входной и выходной патрубки и т.д.).

3.4.1 Расчет степени очистки газокатализаторного потока в циклонах регенератора

В литературе представлены различные подходы к оценке эффективности очистки газотвердых потоков в циклонных аппаратах, в том числе применительно к улавливанию частиц катализаторной пыли в установках каталитического крекинга. Наиболее распространенными методами являются:

- корреляция времени полета частиц в поле центробежных сил,
- модель равновесной орбиты, предполагающая устойчивое движение частиц вдоль траектории с постоянным радиусом,
- метод дробной (фракционной) эффективности, учитывающий распределение частиц по размерам и индивидуальную вероятность улавливания [140; 141].

На основе модели равновесных орбит авторы работы [139] предложили полуэмпирическую зависимость (уравнение (3.73)), описывающую общую эффективность очистки газотвердой смеси в циклоне как функцию свойств газа и твердой фазы, а также геометрических и режимных параметров аппарата:

$$\eta = 1 - exp\left(-\frac{1{,}04\delta^{3{,}9}}{0{,}002Re_0^5 - 0{,}0102Re_0^3\delta^{1{,}3} + 0{,}416Re_0^{0{,}58}\delta^{3{,}15}}\right), \qquad (3.73)$$

где η – степень очистки газотвердого потока в циклонах 1-й ступени;

Re_0 – число Рейнольдса;

δ – безразмерное соотношение радиуса циклона к радиусу выходного отверстия циклона, которое находится как:

$$\delta = \left(\frac{2\pi St}{B^2}\right)^{\frac{1}{2\alpha}}, \qquad (3.74)$$

где α – экспонента распределения скорости свободного вихря, которая получена эмпирическим путем для циклонов различных размеров [139]: $\alpha = -0{,}65$;

St – число Стокса, позволяющее предсказать поведение частиц взвеси;

B – безразмерный геометрический параметр циклона, определяемый:

$$B = \frac{1}{1-\alpha}\frac{\left(\left(\frac{r}{r_0}\right)^{1-\alpha} - 1\right)}{\left(\frac{r}{r_0} - 1\right)}, \tag{3.75}$$

где r – радиус круговой орбиты частиц в потоке циклона 1-й ступени, м;

r_0 – радиус выходного отверстия из циклона 1-й ступени, м.

Число Стокса, находится следующим образом:

$$St = \frac{\rho_p d^2}{18\mu}\frac{\upsilon}{(r - r_0)}, \tag{3.76}$$

где μ – динамическая вязкость дымового газа, Па·с;

ρ_p – истинная плотность частиц катализатора, кг/м^3;

d – диаметр частиц катализатора, м;

υ – средняя скорость на входе в циклон 1-й ступени, м/с, которая находится как:

$$\upsilon = \frac{G_g}{\rho_g W (r - r_0)}, \tag{3.77}$$

где G_g – массовый расход дымового газа в циклоны 1-й ступени, кг/с;

W – ширина циклона в направлении вертикальном по отношению к плоскости XY, м;

ρ_g – плотность дымового газа, кг/м^3.

Число Рейнольдса зависит от радиуса стабильной орбиты δ. Исходя из этого, определяется число Рейнольдса для описания общих характеристик газового потока следующим образом:

$$Re_0 = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{G_g}{\mu W}\right)\left(\frac{d_p}{r_0}\right). \tag{3.78}$$

Таким образом, на основании вышеизложенного анализа и с использованием полуэмпирической зависимости, основанной на модели равновесных орбит, можно

оценить эффективность очистки газотвердого потока в циклонах первой ступени регенератора.

Проведенный расчет с использованием полуэмпирической зависимости, основанной на модели равновесной орбиты, позволил предсказать эффективность работы циклона первой ступени регенератора установки каталитического крекинга. Полученное значение $\eta = 0{,}78$ свидетельствует о высокой степени улавливания катализаторной пыли, что соответствует промышленным требованиям по снижению уноса твердой фазы и поддержанию баланса катализатора в системе и может быть применим для инженерной оценки эффективности работы циклонов в условиях действующей установки.

3.4.2 Расчет массы катализатора, уносимой с дымовым газом из регенератора

Для инженерного описания поведения твердой фазы в циклонных аппаратах регенератора применяется упрощенная модель идеального перемешивания, аналогичная подходу, используемому при расчетах реакторных циклонов. При этом предполагается, что во внутреннем объеме циклона происходит мгновенное равномерное распределение частиц катализатора, а процессы поступления, уноса и улавливания частиц рассматриваются в стационарном или квазистационарном режиме. Как и в реакторных циклонах, скорость накопления катализатора определяется следующим образом [142]:

$$\omega_c = \frac{\rho_{cb} N}{A_c}\left(\frac{F_c}{k_v N}\right), \tag{3.79}$$

где ρ_{cb} – насыпная плотность катализатора, кг/м^3;

A_c – площадь поперечного сечения каждой наклонной ножки циклона реактора, м^2;

N – количество циклонов в регенераторе;

k_v – расходный коэффициент циклона, кг/с·м^{2,5};

F_c – массовый расход катализатора в циклоны, кг/с, который находится как:

$$F_c = \eta\, v_c \rho_c \varepsilon_{cF} A_{ci} N, \tag{3.80}$$

где υ_c – интерстициальная скорость катализатора, м/с;

ε_{cF} – объемная доля катализатора в свободном пространстве;

A_{ci} – площадь поперечного сечения входного отверстия циклона каждого регенератора.

Объемная доля катализатора в свободном пространстве имеет тенденцию к экспоненциальному уменьшению с увеличением высоты, и оценена с помощью эмпирических уравнений (Li 1980):

$$\varepsilon_{cF} = \varepsilon_{cF}^{*} + (\varepsilon_{cD} - \varepsilon_{cF}^{*})\exp(-\beta_c(z - H_D), \tag{3.81}$$

где β_c – константа распада катализатора, 1/с;

ε_{cF}^{*} – вертикальное распределение объемной доли катализатора;

H_D – высота кипящего слоя, м, которая может быть рассчитана, как:

$$H_D = \frac{\omega_{cD}}{A_{RG}\rho_c\varepsilon_{cD}}, \tag{3.82}$$

где A_{RG} – площадь поперечного сечения регенератора, м^2.

Из предположения об идеальном смешивании катализатора следует, что он имеет постоянную объемную долю. Эмпирическая корреляция между объемной долей и средней скоростью сверхциклического газа была получена с помощью нелинейной регрессии экспериментальных данных:

$$\varepsilon_{cD} = 0{,}3418\exp\left(-0{,}9751\bar{\upsilon}_{gRG}\right) + 0{,}1592, \tag{3.83}$$

где

$$\bar{\upsilon}_{gRG} = \frac{1}{H_D}\int_0^{H_D}\upsilon_{gRG}(z)dz. \tag{3.84}$$

Удерживание катализатора в плотном слое определяется следующим выражением:

$$\omega_{cD} = \omega_{cRG} - \omega_{cF} - \omega_c, \tag{3.85}$$

где ω_{cRG} – задержка катализатора в регенераторе;

ω_{cF} – задержка катализатора в регенераторе;

Вертикальное распределение объемной доли катализатора:

$$\varepsilon_{cF}^{*} = \frac{\rho_g}{\rho_c}10^{-0{,}725-2{,}517log\chi-0{,}627(log\chi)^2}, \tag{3.86}$$

где

$$\chi = \frac{\upsilon^{(h_{rg})}{}_g^{\,2}}{g d_c \rho_c^2}, \tag{3.87}$$

Тогда υ_g – скорость газа, оцениваемая в верхней части регенератора, м/с;

g – ускорение свободного падения, 9,8 м/с^2.

Таким образом, интерстициальная скорость катализатора, может быть найдена:

$$\upsilon_c = \frac{9\mu A_{ci}}{d^2 \pi N_t (\rho_c - \rho_g) H}, \tag{3.88}$$

где H – высота входного отверстия циклона 1-й ступени, м;

A_{ci} – площадь поперечного сечения входное отверстие циклона;

N_t – количество оборотов 360^0, сделанных по спирали вниз в циклоне, которое находится как:

$$N_t = \frac{1}{H}\left(\frac{L_b + \left(\frac{L_c}{2}\right)}{H}\right), \tag{3.89}$$

где L_b– высота корпуса циклона 1-й ступени, м;

L_c – высота конического основания циклона 1-й ступени, м.

Расход катализатора, уносимого с дымовыми газами, определяется следующим образом:

$$F_{cSG} = \frac{(1-\eta)F_c}{\eta}. \tag{3.90}$$

На основании проведенного анализа и расчетов установлено, что распределение катализатора в объеме регенератора и его поведение в зоне действия циклонных аппаратов может быть эффективно описано с использованием эмпирических моделей вертикального распределения объемной доли твердой фазы, а также уравнений удерживания и скорости движения катализатора. Применение модели Li (1980) позволило оценить экспоненциальный характер убывания концентрации катализатора по высоте над плотным слоем. Использование эмпирических зависимостей между средней скоростью газа и

объемной долей катализатора позволило определить характеристики циркуляции и удержания твердой фазы.

3.4.3 Расчет перепада давления в циклонах регенератора

Производительность циклона в установках каталитического крекинга в первую очередь определяется эффективностью разделения твердых частиц и перепадом давления между входом и выходом, который оказывает прямое влияние на энергозатраты и устойчивость работы всей установки. Оба этих показателя существенно зависят от скорости газотвердого потока на входе в циклон. С увеличением скорости потока перепад давления возрастает практически линейно [142], однако эффективность сепарации демонстрирует нелинейную зависимость: она сначала увеличивается, достигая максимума, а затем снижается, что объясняется проскальзыванием частиц и сокращением времени пребывания. Согласно литературным данным [143, 144], потери давления в циклоне обычно подразделяются на следующие компоненты:

- потери напора на входе (в зоне входного патрубка);
- потери в сепарационной камере, обусловленные трением и взаимодействием потока со стенками;
- потери во внутреннем вихревом ядре, связанные с обратным потоком и сжатием газа в выходной трубе.

Для описания этих потерь был предложен универсальный метод расчета перепада давления, получивший название метод C–S (Cyclone-Separator), разработанный в [144] и впоследствии усовершенствованный для более точной оценки в условиях высоких концентраций твердой фазы [145]. Этот подход нашел широкое применение в инженерной практике и академических исследованиях благодаря своей универсальности и адаптируемости к различным типам циклонов.

В рамках данной модели перепад давления определяется следующим выражением (уравнение (3.91)):

$$\Delta P = \frac{1}{2}\rho_g \zeta \upsilon_g, \tag{3.91}$$

где ζ – безразмерный параметр потери давления.

В литературе используются два основных метода определения ζ [141]: первый метод учитывает влияние геометрии циклона и твердой загрузки на потери давления, а второй метод суммирует индивидуальные вклады в потери давления [140; 144]. Chen и Shi [144] предложили уравнение (3.92) для газотердых потоков, насыщенных катализаторной пылью, при известных размерах циклонов регенератора и тангенциальной скорости газотвердого потока на входе в циклоны:

$$\zeta = \left(1 + \frac{C_i}{\rho_g}\right)\left(1 - \frac{2k_i\tilde{b}}{1 + 1{,}33\tilde{b} - \tilde{d}_r}\right) + 1{,}11 f K_A \tilde{F}_s \tilde{V}_{\theta w} \tilde{d}_r^{\,-1{,}5n} + \frac{\tilde{V}_{\theta w}^2}{\left(\tilde{r}_c \tilde{d}_r\right)^n} + \frac{1}{K_A^2\left(\tilde{d}_r^2 - \tilde{r}_c^2\right)^2}, \quad (3.92)$$

где (~) – обозначает безразмерную переменную;

k_i – поправочный коэффициент потерь при расширении;

K_A – соотношение площади входного отверстия;

$\tilde{V}_{\theta w}$ – безразмерная тангенциальная скорость на стенке циклона;

C_i – концентрации катализаторной пыли в дымовых газах, кг/м^3.

Для расчета безразмерного параметра потери давления в циклоне необходимо определить концентрацию катализаторной пыли в дымовых газах на входе в циклоны первой ступени. Катализаторная пыль исходя из заводских данных анализа катализатора, характеризуется средним диаметром частиц равным $d_p = 40$ мкм. В свою очередь данные гранулометрического состава катализатора, представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Гранулометрический состав катализатора крекинга.

Параметр	Значение
Содержание фракций 0–0,02 мм, масс. %	0,06
Содержание фракций 0–0,04 мм, масс. %	7,29
Содержание фракций 0–0,08 мм, масс. %	48,4
Содержание фракций 0–0,1 мм, масс. %	79,1
Содержание фракций 0–0,16 мм, масс. %	98,3

Из таблицы 3.6 следует, что дымовые газы уносят 7,29 масс. % частиц катализатора, которые в дальнейшем улавливаются шестью группами двухступенчатых циклонов. Это свидетельствует о достаточно высокой степени улавливания катализаторной пыли, что соответствует промышленным стандартам по минимизации потерь катализатора в процессе.

Первый вариант расчета массы катализатора, уносящейся из регенератора дымовыми газами, был выполнен с учетом уровня кипящего слоя, равного 57,54 %.

Второй вариант расчета массы катализатора, уносящейся из регенератора дымовыми газами. Исходными данными для расчета уноса катализатора дымовым газом в регенераторе, являются: кратность циркуляции катализатора, расход сырья в лифт-реактор (G_{vg}), плотность сырья (ρ_{vg}), температура сырья на входе в лифт-реактор.

При массе частиц катализатора менее 40 мкм равной 7,29 масс. %, рассчитываем массу уносимой катализаторной пыли в циклон 1-й ступени:

$$C_i = \frac{G_c \cdot 0{,}0729}{G_g}, \tag{3.93}$$

Соотношение площади входного отверстия рассчитывается по уравнению:

$$K_A = \frac{\pi D^2}{4ab}, \tag{3.94}$$

где D – диаметр барабана циклона, м;

a – Высота входа циклона, $a = \tilde{a}D$, м;

b – Ширина входного отверстия циклона, $b = \tilde{b}D$, м.

В безразмерном виде $\tilde{r}_c$ можно соотнести с безразмерным диаметром выходного отверстия циклона, $\tilde{d}_r$, следующим образом:

$$\tilde{r}_c = 0{,}38\tilde{d}_r + 0{,}5\tilde{d}_r^2 \tag{3.95}$$

В свою очередь, безразмерная тангенциальная скорость на стенке циклона составляет [9]:

$$\tilde{V}_{\theta w} = \frac{1{,}11K_A^{-0{,}21}\tilde{d}_r^{0{,}16}Re^{0{,}06}}{1 + f_0\tilde{F}_s\sqrt{K_A\tilde{d}_r}}, \tag{3.96}$$

где Re – число Рейнольдса на выходе из циклона, которое определено как:

$$Re = \frac{\rho_g V_e D_e}{\mu_g} = \frac{\rho_g V_i D}{\mu_g K_A \tilde{d}_r}. \quad (3.97)$$

Экспонента завихренности n может быть соотнесена с Re следующим уравнением:

$$n = 1 - \exp\left(-0{,}26 Re^{0{,}12}\left(1 + \left|\frac{S-a}{b}\right|^{-0{,}5}\right)\right), \quad (3.98)$$

где S – глубина вставки выходного отверстия циклона.

Авторами [144] приведены поправочный коэффициент потерь при расширении и коэффициент трения равные: $k_i = 0{,}3$ и $f_0 = 0{,}005$.

Последовательный расчет перепада давления по алгоритму C–S позволяет точно оценить энергозатраты на привод газа через циклон и оптимизировать его геометрию под конкретные условия работы. Учет безразмерных параметров (диаметра сопла, числа Рейнольдса, степени завихренности) вместе с поправками на трение и расширение обеспечивает надежность прогноза ΔP при различных режимах. Это важно для поддержания устойчивой работы регенератора, минимизации потерь давления и повышения эффективности улавливания катализаторной пыли. Таким образом, данный алгоритм служит ключевым элементом разработанной математической модели.

3.5 Разработка двухфазной пузырьковой модели реактора с псевдоожиженным слоем катализатора

3.5.1 Определение структуры кокса, осажденного на катализаторе

Для построения корректной кинетической модели процесса окисления кокса в регенераторе установки каталитического крекинга необходимо определить его усредненную элементную формулу, то есть количественный состав молекулы. В рамках настоящей работы принято допущение, что кокс имеет исключительно углеводородную природу, и состоит из атомов углерода и водорода. Такой подход широко используется в инженерных расчетах, поскольку позволяет упростить модель без существенного снижения ее достоверности.

Для определения атомного соотношения C/H применена методика, разработанная в Научно-исследовательском институте химической инженерии НИ ТПУ. Метод основан на анализе промышленного состава дымовых газов, образующихся в процессе регенерации катализатора, и позволяет рассчитать эмпирическую формулу кокса на основе данных материального баланса.

Исходными данными для расчета являются:

- содержание кислорода (O_2) в дымовых газах, об. %;
- содержание диоксида углерода (CO_2), об. %;
- содержание монооксида углерода (CO), об. %;
- расход воздуха на регенерацию, $нм^3$/ч.

Расчет основывается на уравнении баланса элементов и количественной оценке потребленного кислорода при сгорании кокса. Основное расчетное выражение для определения атомного соотношения C/H имеет следующий вид:

$$CH_x + \left(1 + \frac{x}{4}\right) O_2 = CO_2 + \frac{x}{2} H_2O. \quad (3.99)$$

В таблице 3.7 приведены результаты расчета атомного соотношения углерода к водороду (C/H) в составе кокса на основе промышленного газового анализа. Расчеты показали, что значение соотношения C/H варьируется в диапазоне от 1,19 до 1,67 ед., что отражает изменчивость состава кокса в зависимости от условий регенерации и перерабатываемого сырья. Среднее значение соотношения составило 1,3 ед., что характерно для веществ с высокой степенью ароматичности.

На основании полученного среднего значения C/H можно сделать вывод, что кокс, образующийся на поверхности катализатора в условиях установки каталитического крекинга, имеет полиароматическую природу. Типичный пример такой структуры соответствует молекулярной формуле $C_{52}H_{40}$, что отражает преобладание конденсированных ароматических ядер с относительно низким содержанием водорода. Такое строение характерно для продуктов конденсации высокоароматических фрагментов тяжелого сырья в условиях недостатка водорода и высокой температуры.

Представление структуры кокса в виде $C_{52}H_{40}$ позволяет использовать ее как базовую молекулу при построении кинетических моделей его окисления.

Таблица 3.7 – Результаты расчета соотношения C/H

Параметр	Диапазон
Содержание O_2 в газах регенерации, об. %	3,00–8,59
Содержание CO в газах регенерации, об. %	0,00–0,01
Содержание CO_2 в газах регенерации, об. %	9,57–15,32
Содержание N_2 в газах регенерации, об. %	78,89–83,6
Масса кокса, кг	9426,53–11931,89
Суммарный расход воздуха, $нм^3/ч$	129159,37–158346,38
Соотношение C/H в коксе	1,19–1,67

Представленные в таблице 3.7 данные демонстрируют стабильность параметров газового состава регенерации и подтверждают корректность расчетного подхода, основанного на материальном балансе элементов. Полученный диапазон соотношения C/H от 1,19 до 1,67 указывает на высокую степень ароматизации кокса, что характерно для тяжелого углеводородного сырья, используемого в установках каталитического крекинга. На основании средневзвешенного значения C/H ≈ 1,3, для целей кинетического моделирования окисления кокса в дальнейшем принят его эмпирический состав в виде $C_{52}H_{40}$. Такая формула позволяет адекватно учитывать тепловые и реакционные характеристики кокса при описании процессов, протекающих в регенераторе.

3.5.2 Разработка реакционной схемы процесса окислительной регенерации катализатора крекинга

На основании расчетов, приведенных выше, установлено, что средний элементный состав кокса, образующегося в условиях каталитического крекинга, соответствует эмпирической формуле $C_{52}H_{40}$. Это полиароматическая структура, характерная для продуктов крекинга тяжелых нефтяных фракций.

При регенерации катализатора кокс подвергается окислению кислородом воздуха. В результате протекающих реакций основными продуктами являются угарный газ (CO), углекислый газ (CO_2) и вода (H_2O). Кроме того, часть CO,

образующегося в плотной зоне слоя, дожигается до CO_2 в более разреженной верхней части регенератора. Эти реакции играют ключевую роль в тепловом балансе и эффективности работы аппарата.

С учетом принятой молекулярной формулы кокса, схематически процесс его окисления можно представить следующую реакционную схему:

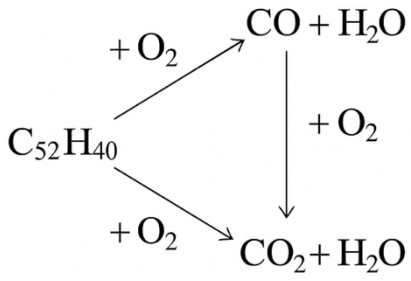


Рисунок 3.10 – Реакционная схема процесса окисления кокса

На рисунке 3.10 представлена обобщенная схема возможных путей окисления кокса, условно принятого в виде молекулы $C_{52}H_{40}$, с учетом стадийного характера процесса. Первый путь отражает частичное окисление кокса до угарного газа (CO) и воды (H_2O), характерное для плотной зоны кипящего слоя, где кислород может быть в относительном дефиците. Далее, при наличии кислорода в разреженной верхней зоне регенератора, CO может дополнительно дожигаться до CO_2 (вторая стрелка сверху вниз). Альтернативный путь – прямое окисление $C_{52}H_{40}$ до CO_2 и H_2O – протекает при избытке кислорода и высоких температурах, и характеризуется более высоким тепловым эффектом. Таким образом, совокупность реакций можно выразить через три основные стадии:

Частичное окисление:

$$C_{52}H_{40} + 36O_2 = 52CO + 20H_2O \quad \text{(Р.1)}$$

Полное окисление:

$$C_{52}H_{40} + 62O_2 = 52CO_2 + 20H_2O \quad \text{(Р.2)}$$

Дожиг монооксида углерода:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \quad \text{(Р.3)}$$

Такая схема позволяет учесть характер распределения кислорода в объеме регенератора и является основой для дальнейшей формализации кинетической модели процесса горения кокса.

3.5.3 Разработка уравнений материального и теплового баланса двухфазной модели реактора с кипящим слоем катализатора

Математическая модель процесса регенерации катализатора в псевдоожиженном слое обеспечивает расчет распределения концентраций компонентов как в газовой, так и в твердой (плотной) фазах по высоте кипящего слоя. В модели учитываются явления межфазного массопереноса, молекулярной и турбулентной диффузии, локальной порозности слоя, а также скорость восходящего пузырькового газа, определяющая динамику пузырьковой фазы.

Особое внимание уделяется описанию плотной фазы (эмульсионной зоны), представляющей собой зону высокой концентрации частиц катализатора и газа, находящегося в близком к равновесному контакту с твердой фазой. В данной области реализуются следующие процессы:

- основная масса катализатора взаимодействует с кислородом воздуха;
- происходит основное горение кокса на поверхности катализатора;
- температура и концентрации характеризуются относительно равномерным распределением, что позволяет использовать приближение к идеальному смешиванию;
- газ, проходящий через плотную фазу, обменивается компонентами с пузырьками, восходящими сквозь слой.

Уравнения баланса массы и энергии в этой зоне учитывают вклад реакционной активности поверхности катализатора, порозность, степень насыщения кислородом и соотношение фаз. Для необратимой каталитической реакции первого порядка (например, окисление углерода кокса до CO или CO_2), учет переноса между пузырьковой и эмульсионной фазами играет ключевую роль в определении действующей концентрации кислорода на поверхности катализатора. Таким образом, поведение плотной фазы оказывает решающее влияние на эффективность регенерации, что подчеркивает ее приоритетную роль в разработке математической модели.

Плотная фаза.

Модель описывает изменение концентрации компонентов в эмульсионной (плотной) фазе псевдоожиженного слоя с учетом межфазного массопереноса и химических реакций. Для каждого компонента C_i^e, находящегося в плотной фазе, баланс масс выражается следующим образом:

$$(1-\delta)u_{mf}\frac{dC_i^e}{dh} = \pm K_{be}\left(C_i^b - C_i^e\right) \pm \sum_{m=1}^{n}((1-\delta)\left(1-\varepsilon_{mf}\right)r_m),$$

где δ – доля объема, занимаемого пузырьковой фазой, $м^3_ь/м^3_{сл}$;

u_{mf} – скорость газа при минимальных условиях псевдоожижения, м/с;

K_{be} – коэффициент массопереноса между пузырьковой и эмульсионной фазами, $с^{-1}$;

C_i^b, C_i^e – концентрации компонента в пузырьковой и плотной фазах соответственно, моль/$м^3$;

r_m – скорость m-й химической реакции, происходящей в плотной фазе, моль/$м^3_{кат}$ с;

ε_{mf} – порозность слоя при минимальном псевдоожижении.

Пузырьковая фаза.

Баланс массы в пузырьковой фазе формулируется с учетом межфазного обмена и возможных химических превращений, протекающих в газовой фазе:

$$\delta u_b^* \frac{dC_i^b}{dh} = \pm\delta k_j C_i^b \pm \delta K_{be}\left(C_i^b - C_i^e\right),$$

где u_b^* – эффективная скорость восходящего движения пузырей;

k_j – кинетическая константа для возможной гомогенной реакции в пузырьковой фазе, $с^{-1}$.

Тепловой баланс.

Для обеспечения корректного прогноза теплового режима работы реакторно-регенераторного блока в модель введены уравнения теплового баланса как для твердой, так и для газовой фаз.

Плотная фаза (катализатор):

$$u_p\gamma_p\frac{dT}{dh} = -\alpha S_p\left(T_p - T_g\right) - \sum \Delta H r_i,$$

где u_p – скорость псевдоожиженного катализатора, м/с;

γ_p –теплоемкость твердой фазы, Дж/м^{3}К;

T_p, T_g – температуры катализатора и газа соответственно, К;

α – коэффициент теплоотдачи между фазами, Джм$^{-2}$с$^{-1}$К$^{-1}$;

S_p – удельная поверхность теплообмена, м^2/м^3;

ΔHr_i – тепловой эффект i-й реакции, Дж/моль.

Газовая фаза

$$u_0 c_p \frac{dT}{dh} = \alpha S_p \left(T_p - T_g\right) - \Delta Hr_{CO \to CO_2},$$

где c_p – теплоемкость газа, Дж/м^{3}К;

$\Delta Hr_{CO \to CO_2}$ – тепловой эффект дожига CO до CO_2.

Таким образом, разработанная пузырьковая модель описывает распределение концентраций компонентов и температур по высоте слоя с учетом ключевых физических и химических процессов. Она позволяет прогнозировать такие важные параметры, как остаточное содержание кокса на катализаторе и температура регенерированного катализатора, что важно для оптимизации теплового режима и стабильной работы реакторно-регенераторного блока установки каталитического крекинга. Для численного решения системы дифференциальных уравнений материального и теплового баланса использован метод Рунге–Кутты. Кинетические параметры реакций окисления кокса определены при решении обратной кинетической задачи. При температуре регенерации 650 °C расчетная константа скорости реакции образования диоксида углерода составляет $2{,}00 \cdot 10^{-2}$ с$^{-1}$, а монооксида углерода $1{,}83 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$. Константа скорости полного окисления кокса превышает соответствующее значение для реакции образования CO приблизительно в 11 раз.

Выводы по главе 3

1. Обоснован гидродинамический режим работы регенератора. Расчет скоростей начала псевдоожижения, витания частиц и перехода к турбулентному режиму показал, что при рабочей скорости газа слой находится в области

пузырькового псевдоожижения и расширяется примерно в 2,3 раза относительно неподвижного состояния, что определило выбор двухфазного описания в качестве базовой структуры модели.

2. Определены параметры пузырьковой фазы и межфазного массопереноса на основе модели Дэвидсона и двухзонной схемы обмена. Рассчитанные размеры и скорости подъема пузырей, а также коэффициенты газообмена использованы для описания перемешивания слоя и распределения кислорода по высоте аппарата.

3. Выполнен расчет газораспределительного устройства и циклонных аппаратов регенератора. Перепад давления на решетке соответствует условиям устойчивой подачи воздуха, а расчетный перепад давления на циклонах согласуется с промышленными данными. Доля фракции катализатора, склонной к уносу дымовыми газами, составляет 7,29 масс. %; для нее определена эффективность улавливания двухступенчатой циклонной системой.

4. По результатам обработки состава дымовых газов и ТГ-ДСК определено атомное отношение углерода к водороду в коксовых отложениях – 1,19–1,67 при среднем значении 1,3. Полученному соотношению соответствует условная формула $C_{52}H_{40}$, на основе которой сформирована трехстадийная схема неполного и полного окисления кокса и последующего дожига монооксида углерода.

5. Разработана двухфазная пузырьковая модель регенератора, объединяющая уравнения материального и теплового баланса для пузырьковой и эмульсионной фаз и гидродинамический расчет аппарата с учетом конструкционных элементов и структурных характеристик катализатора. Модель позволяет рассчитывать распределение концентраций кислорода, CO и CO_2, а также температур газа и катализатора по высоте слоя и используется для анализа теплового и гидродинамического режимов аппарата.

4. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ РЕГЕНЕРАТОРА ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА

Разработанная математическая модель позволяет исследовать работу регенератора при изменении технологических параметров установки. Особое внимание уделяется условиям выжига кокса и тепловому режиму аппарата, которые могут изменяться в зависимости от состава перерабатываемого сырья и количества поступающего на регенерацию катализатора.

В данном разделе рассматривается влияние расхода воздуха, кратности циркуляции катализатора, содержания кокса и гранулометрического состава частиц на работу регенератора. По результатам расчетов определяются изменение температуры по высоте аппарата, состав дымовых газов и остаточное содержание кокса на катализаторе после регенерации. Полученные зависимости используются для оценки допустимых диапазонов технологических параметров и выбора условий работы регенератора при переработке сырья различного состава.

4.1 Прогнозные расчеты по влиянию основных управляющих параметров и характеристик катализатора процесса на показатели регенерации

4.1.1 Влияние расхода воздуха на содержание остаточного кокса и температуру регенерации

Расход воздуха, подаваемого в регенератор, влияет на степень выжига кокса и температуру псевдоожиженного слоя. При недостаточном количестве кислорода часть коксовых отложений остается на катализаторе, что снижает эффективность регенерации. Увеличение подачи воздуха способствует более полному окислению кокса, однако сопровождается изменением теплового режима аппарата и при определенных условиях может приводить к перегреву слоя. С помощью разработанной математической модели выполнены расчеты температуры регенерации и остаточного содержания кокса при расходе воздуха от 100 000 до 210 000 нм^3/ч. Полученные зависимости приведены на рисунках 4.1 и 4.2.

На рисунке 4.1 показано изменение температуры регенерации в зависимости от количества подаваемого воздуха. При увеличении расхода от 100 000 до 210 000 нм^3/ч расчетная температура повышается с 628 до 677 °С. Это связано с увеличением количества кислорода, поступающего в псевдоожиженный слой, и более интенсивным протеканием реакций окисления кокса. В результате выделяется больше теплоты, что приводит к повышению температуры катализатора в регенераторе.

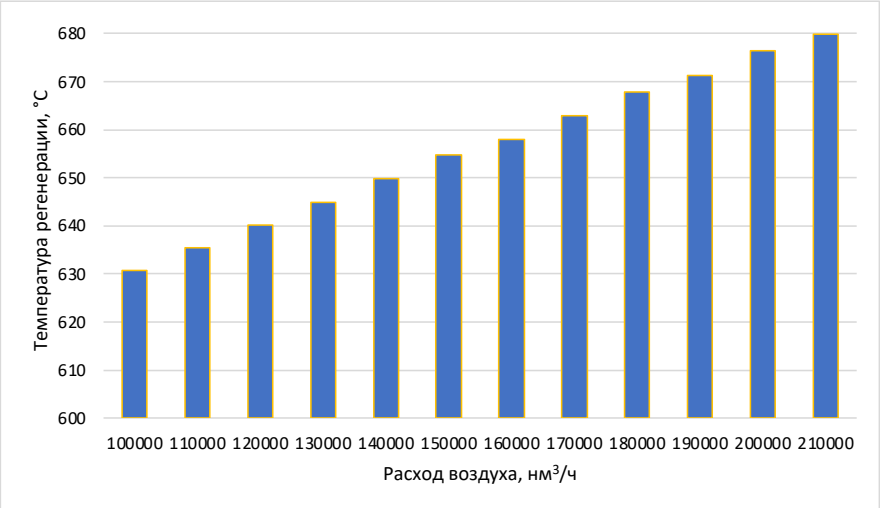


Рисунок 4.1 – Влияние расхода воздуха, подаваемого на регенерацию на температуру регенерации

На рисунке 4.2 представлена зависимость остаточного содержания кокса на катализаторе от расхода воздуха. С увеличением подачи воздуха степень выжига возрастает, а содержание углерода на поверхности катализатора уменьшается – с 0,1 масс. % до значений менее 0,01 масс. %. Зависимость имеет характер выраженного экспоненциального снижения: в начальном диапазоне расхода наблюдается интенсивное уменьшение, которое в дальнейшем сменяется замедлением скорости изменений, что указывает на приближение к режиму полного выжига кокса.

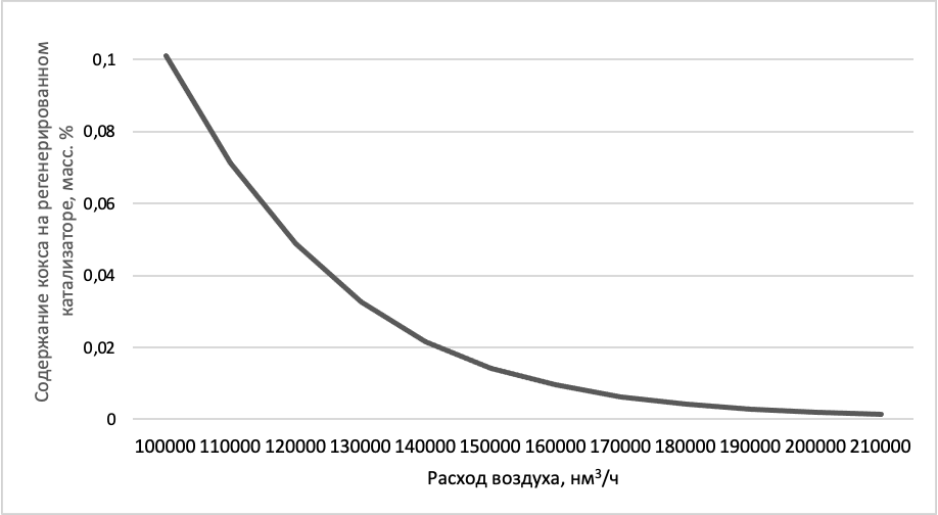


Рисунок 4.2 – Влияние расхода воздуха подаваемого на регенерацию на содержание кокса – регенерированный катализатор

Расчетные результаты также показывают влияние концентрации кислорода в эмульсионной фазе на скорость окисления кокса. При увеличении молярной концентрации кислорода с 4,245 до 6,488 моль/м^3 скорости реакций возрастают приблизительно в 1,5 раза. При этом остаточное содержание кокса на регенерированном катализаторе снижается с 0,124 до 0,012 масс. %, а степень регенерации увеличивается с 80,3 до 96,4 %. Полученные зависимости характеризуют влияние содержания кислорода на полноту выжига коксовых отложений и могут использоваться при выборе расхода воздуха на регенерацию.

Полученные на основе разработанной математической модели зависимости позволяют определить оптимальный диапазон расхода воздуха, при котором обеспечивается высокая степень регенерации катализатора при минимальных энергетических затратах и сохранении стабильного температурного режима в объеме аппарата с учетом структурных характеристик катализатора.

4.1.2 Влияние кратности циркуляции на состав дымовых газов и температуру регенерации

Кратность циркуляции катализатора является важным параметром, влияющим на тепловую нагрузку в регенераторе, интенсивность теплообмена и состав продуктов сгорания. Изменение расхода сырья непосредственно отражается на этом параметре, что требует оценки его влияния на ключевые характеристики

процесса. Ниже приведены результаты расчетов, выполненные с использованием разработанной математической модели, в диапазоне кратности от 5 до 12 т катализатора на 1 т сырья.

На рисунке 4.3 показана зависимость температуры регенерации от кратности циркуляции. С увеличением массы катализатора, возвращаемого в реактор, температура в регенераторе возрастает – с 648 до 650 °С. Рост температуры объясняется увеличением общего теплового потока, поступающего с закоксованным катализатором, а также усилением теплового эффекта реакций сгорания при большем объеме твердой фазы в слое.

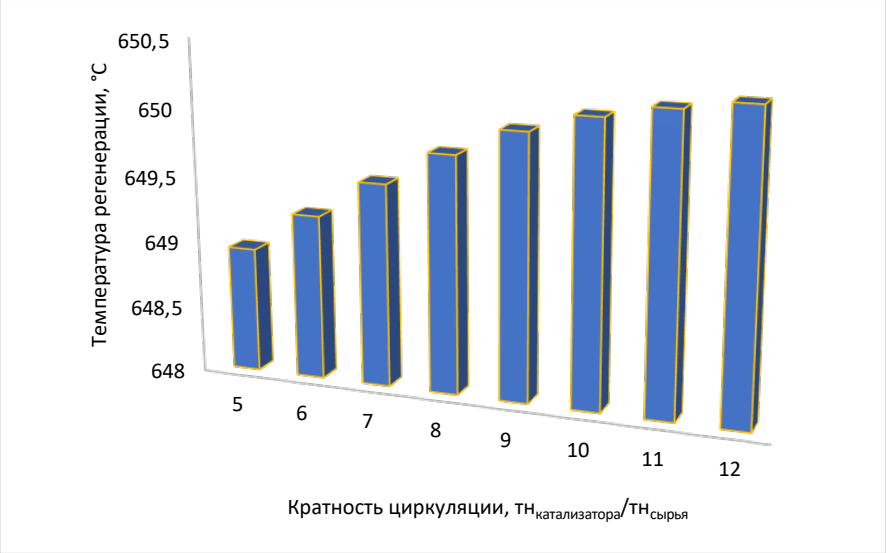


Рисунок 4.3 – Влияние кратности циркуляции на температуру регенерации

На рисунке 4.4 представлена зависимость компонентного состава дымового газа от кратности циркуляции катализатора. При увеличении кратности циркуляции наблюдается закономерное снижение концентрации кислорода (O_2) в дымовом газе – с 10,5 об. % до примерно 3,5 об. %. Это свидетельствует о более полном потреблении кислорода, что указывает на интенсификацию процессов сгорания в регенераторе. Одновременно увеличивается содержание диоксида углерода (CO_2) – с 6,5 об. % до 16 об. %, что подтверждает повышение степени выжига кокса с поверхности катализатора. На участке высоких кратностей циркуляции (выше 10 т катализатора/т сырья) рост содержания CO_2 замедляется, а концентрация O_2 стабилизируется на минимальном уровне. Это указывает на

достижение предела по интенсивности окислительных реакций и начало выхода системы в режим относительного избытка катализатора при ограниченной подаче кислорода.

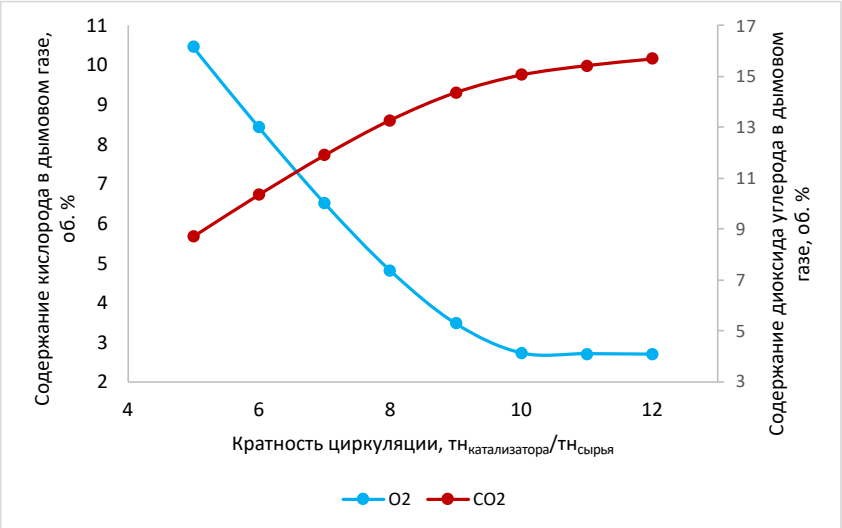


Рисунок 4.4 – Влияние кратности циркуляции на состав дымового газа

Полученные зависимости позволяют установить оптимальный диапазон кратности циркуляции, обеспечивающий требуемый тепловой режим для увеличения выхода топливных фракций и степень выжига кокса при стабильном составе дымовых газов.

4.1.3 Влияние массовой доли кокса на входе в аппарат на содержание остаточного кокса, температуру регенерации и состав дымовых газов

Массовая доля кокса, поступающего в регенератор с закоксованным катализатором, является одним из основных факторов, определяющих тепловую нагрузку на аппарат и интенсивность окислительных реакций. Рост этого параметра приводит к увеличению количества тепла, выделяющегося при сгорании, а также к изменению состава дымовых газов. Проведенные на основе математической модели расчеты позволяют оценить характер этих изменений при варьировании массовой доли кокса на входе от 0,2 до 0,6 масс. %.

На рисунке 4.5 представлена зависимость температуры регенерации и остаточного содержания кокса на катализаторе от его исходной закоксованности.

С увеличением массы кокса, поступающего на регенерацию, температура в аппарате возрастает с 648 до 650 °С, что объясняется усилением теплового эффекта реакций сгорания. Одновременно наблюдается рост остаточного кокса на регенерированном катализаторе – от почти полного выжига до значений около 0,02 масс. %, что указывает на ограниченные возможности кислородного обеспечения процесса при высоком содержании углеродистых отложений на катализаторе.

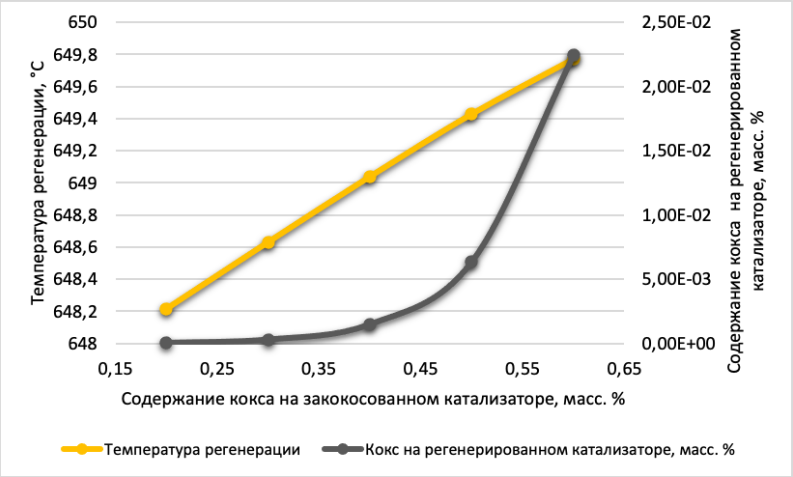


Рисунок 4.5 – Влияние содержания кокса на закоксованном катализаторе на температуру регенерации и содержание кокса – регенерированный катализатор

На рисунке 4.6 показано изменение компонентного состава дымового газа при увеличении содержания кокса на входе. С ростом исходной закоксованности увеличивается доля CO_2 (с 4,7 до 13,3 об. %), при этом концентрация кислорода в дымовом газе закономерно снижается – с 15,4 до 4,7 об. %, что указывает на его практически полное потребление в реакционной зоне. Это свидетельствует о высоком уровне тепловой и реакционной нагрузки, при котором подача кислорода уже становится лимитирующим фактором.

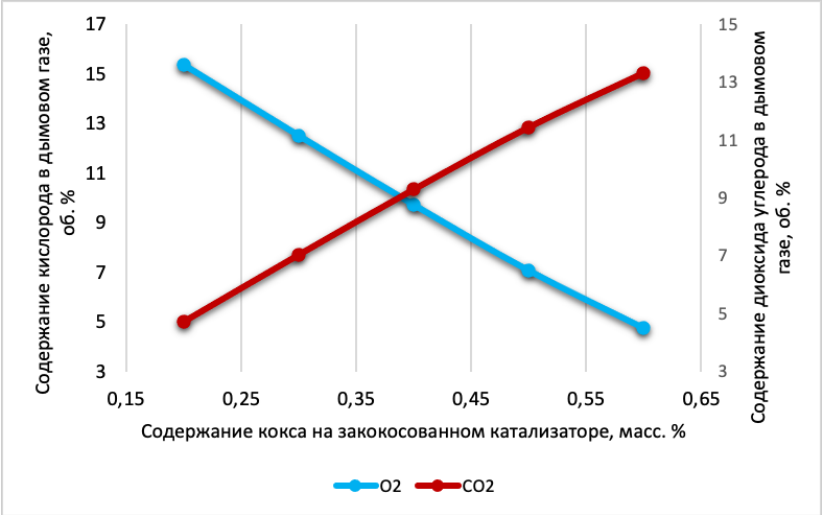


Рисунок 4.6 – Влияние содержания кокса на закоксованном катализаторе на состав дымового газа

Таким образом, расчеты показывают, что при высоких массовых долях кокса в регенераторе необходимо предусматривать корректировку технологического режима, чтобы обеспечить полный выжиг и предотвратить перегрев оборудования.

4.1.4 Влияние структурных характеристик катализатора на характеристики кипящего слоя в регенераторе

Средний размер частиц катализатора оказывает существенное влияние на гидродинамические характеристики псевдоожиженного слоя, его устойчивость, высоту, порозность, а также на эффективность газоочистки в циклонной системе регенератора. В рамках расчетного анализа с использованием математической модели исследовано поведение слоя при варьировании среднего диаметра частиц от 50 до 100 мкм.

На рисунке 4.7 представлены зависимости порозности и высоты кипящего слоя от среднего размера частиц катализатора. С увеличением диаметра частиц наблюдается монотонный рост как порозности слоя (от 0,716 до 0,738), так и его высоты (с 9,3 до 9,95 м). Рост порозности обусловлен снижением сопротивления движению газа и уменьшением межчастичного трения. Повышение высоты слоя связано с увеличением скорости газа, необходимой для поддержания псевдоожиженного состояния более тяжелых частиц, что приводит к расширению слоя.

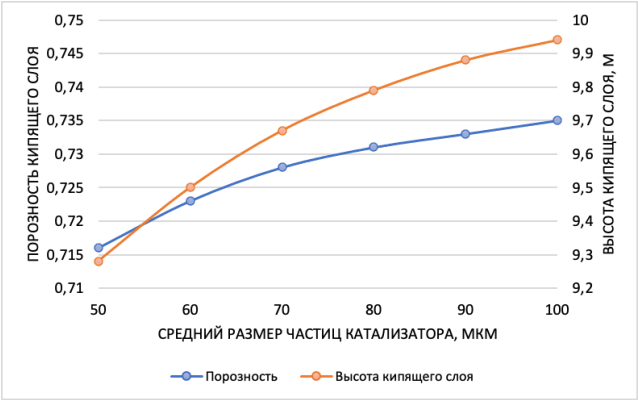


Рисунок 4.7 – Влияние среднего размера частиц катализатора на характеристики кипящего слоя

На рисунке 4.8 представлена зависимость степени очистки катализатора в циклонах регенератора от среднего размера частиц. При увеличении диаметра частиц от 0 до 15 мкм наблюдается резкий рост эффективности улавливания: циклоны второй ступени достигают почти полной степени очистки (близкой к 1) уже при диаметре около 15 мкм, тогда как циклоны первой ступени достигают аналогичного уровня при размере порядка 20 мкм. Суммарная степень очистки, отражающая эффективность двухступенчатой системы, особенно чувствительна к наличию мелкодисперсных частиц – при диаметре менее 10 мкм потери катализатора возрастают.

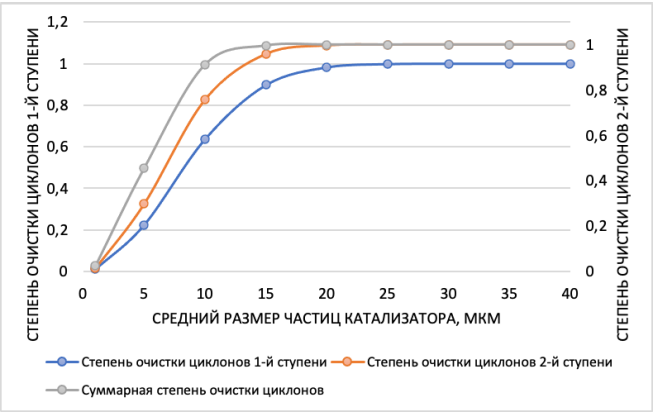


Рисунок 4.8 – Влияние размера частиц катализатора, уносимых в циклоны на параметры работы циклонов регенератора

Таким образом, структурные характеристики катализатора оказывают значительное влияние на ставбильность кипящего слоя и эффективность работы

регенератора. Оптимальный размер частиц должен обеспечивать устойчивое псевдоожижение, приемлемую высоту слоя и высокую степень очистки в циклонах.

4.2 Разработка рекомендаций по оптимизации параметров технологического режима процесса каталитического крекинга при переработке сырья различного состава

На российских НПЗ в настоящее время вводятся в эксплуатацию комплексы глубокой переработки нефти, включающие в себя наряду с процессами каталитического крекинга, установки гидрокрекинга и коксования.

При этом часто возникает проблема недозагрузки мощностей каталитического крекинга в связи с дефицитом вакуумного газойля.

В частности, секция 200 рассматриваемого технологического объекта, обладающая проектной мощностью 2,4 млн т в год по сырью, будет эксплуатироваться лишь на 76 % от своей максимальной производительности, что составляет порядка 1,82 млн т в год. Причиной этого является перераспределение сырья внутри технологической схемы НПЗ в пользу гидрокрекинга, что, в свою очередь, ведет к недостаточной загрузке каталитического крекинга и снижению эффективности использования существующего оборудования.

В условиях ограниченного сырьевого баланса возникает необходимость пересмотра подходов к загрузке установки и оценки возможностей ее дозагрузки за счет других сырьевых потоков. Это особенно актуально с учетом сохраняющейся общей мощности завода переработки нефти и стратегической задачи повышения выхода высокорентабельных продуктов – бензина и олефинового сырья, востребованного как на внутреннем, так и на экспортном рынках.

С использованием разработанной математической модели регенератора и модели реактора [146] каталитического крекинга были выполнены расчеты по прогнозированию и оптимизации теплового режима работы установки в условиях изменяющегося сырьевого состава. Целью расчетов стало определение состава и

объема вовлекаемых потоков, позволяющих обеспечить дозагрузку установки при сохранении стабильного температурного режима и высокой степени регенерации катализатора. Полученные результаты легли в основу рекомендаций по интеграции дополнительных процессов каталитического крекинга и адаптации схемы НПЗ к новым условиям эксплуатации.

4.2.1 Расширение ресурсов сырья процесса каталитического крекинга сторонними потоками НПЗ

В условиях ограниченной загрузки установки каталитического крекинга после ввода в эксплуатацию комплекса глубокой переработки нефти возникает задача поиска и обоснования дополнительных источников сырья, способных обеспечить ее дозагрузку и сохранить высокую маржинальность производства. В этой связи представляет интерес оценка возможности вовлечения в процесс крекинга остаточных фракций с других технологических объектов НПЗ.

На НПЗ топливного профиля действуют крупнотоннажные установки первичной и глубокой переработки, производительность которых представлена в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Производительность установок НПЗ

Процесс	Производительность
Секция 100 (АВТ-6)	2,7 млн т/год
Каталитический крекинг (С-200)	2,4 млн т/год
Гидрокрекинг вакуумного газойля	2,0 млн т/год

Для обоснования возможности дозагрузки установки каталитического крекинга и подбора альтернативных сырьевых потоков с других установок НПЗ необходимо проанализировать существующий материальный баланс каталитического крекинга и сравнить его с выходами целевых и промежуточных фракций на других технологических объектах.

Актуальный материальный баланс процесса каталитического крекинга представлен в таблице 4.2 и отражает переработку 100 % вакуумного газойля.

Основную долю продуктов составляет бензин каталитического крекинга (51,64 масс. %), что подтверждает ориентацию установки на выпуск высокооктановых моторных топлив. Также значимыми компонентами являются легкий газойль (17,07 %) и фракции C_3–C_4 (ППФ и ББФ), суммарно составляющие порядка 19,86 %.

Таблица 4.2 – Материальный баланс установки каталитического крекинга

Показатель	Значение	Значение
	Сырье, масс. %	Сырье, тыс. т/год
Вакуумный газойль	100,00	2400,00
Показатель	Значение	Значение
	Сырье, масс. %	Сырье, тыс. т/год
Итого:	100,00	2400,00
	Отборы, масс. %	Отборы, тыс. т/год
Сухой газ	2,57	61,68
ППФ	7,26	174,24
ББФ	12,60	302,4
Бензин каталитического крекинга	51,64	1239,36
Легкий газойль	17,07	409,68
Тяжелый газойль	4,55	109,68
Кокс	3,9	93,6
Потери технологические	0,41	9,84
Итого:	100,00	2400,00

Основная задача при перераспределении сырья заключается в том, чтобы сохранить целевые выходы продуктов каталитического крекинга (в первую очередь бензина и легких олефинов) при снижении подачи вакуумного газойля за счет частичной замены его альтернативными потоками с других установок. В этой связи был проведен анализ материальных балансов технологических объектов НПЗ (таблица 4.3, 4.4), с целью определения реальных источников пополнения сырьевой базы установки каталитического крекинга.

Таблица 4.3 – Материальный баланс установки гидрокрекинга

Гидрокрекинг ВГО	Значение	Значение
Сырье, масс. %	Сырье, масс. %	Сырье, тыс. т/год
Вакуумный газойль с АВТ, с Евро+	100,00	2000,00
Тяжелый газойль коксования (УЗК)		
Водород 99,9 % с УПВ Гидрокрекинга		
Итого:	100,00	2000,00
Гидрокрекинг ВГО	Значение	Значение
	Отборы, масс. %	Отборы, тыс. т/год
Газ сероводородный	2,60	52,00
ВСГ гидрокрекинга	1,24	24,80
Сухой газ	0,97	19,40
СУГ	4,19	83,80
Нафта	19,59	391,80
Керосин гидрокрекинга	74,24	1404,20
Остаток ГК	1,00	20,00
Потери технологические	0,20	4,00
Итого:	100,00	2000,00

Таблица 4.4 – Материальный баланс установки первичной переработки нефти

Первичная переработка нефти (АВТ)	Значение	Значение
	Сырье, масс. %	Сырье, тыс. т/год
Нефть обессоленная	100,00	2700,00
Итого:	100,00	2700,00
	Отборы, масс. %	Отборы, тыс. т/год
Бензиновая фракция	9,71	262,17
Керосиновая фракция	7,37	198,99
Дизельная фракция	21,50	580,50

Продолжение таблицы 4.4

Маловязкий масляный погон	8,40	226,80
Вязкий масляный погон	11,00	297,00
Высоковязкий масляный погон	10,60	286,20
Гудрон	31,20	842,40
Потери технологические	0,20	5,40
Итого:	100,00	2700,00

На основании анализа установлено, что наибольший интерес для вовлечения в состав смесевого сырья представляют следующие компоненты:

- Кубовый остаток гидрокрекинга вакуумного газойля, как указано в таблице 4.3, характеризуется стабильным составом, низкой коксообразующей способностью и потенциальной пригодностью для крекинга после предварительного охлаждения и смешения с другими потоками.
- Вязкий масляный погон с установки АВТ (таблица 4.4), являющийся классическим компонентом сырья для каталитического крекинга.

Таким образом, данные, представленные в материальных балансах, подтверждают техническую возможность частичной или полной замены части вакуумного газойля перечисленными фракциями. На следующем этапе работы все потоки приведены к единому групповому составу, что позволяет сформировать расчетное смесевое сырье и выполнить его прогнозную оценку в рамках математической модели процесса каталитического крекинга. Для дальнейших расчетов использованы следующие групповые составы (таблица 4.5–4.8):

Таблица 4.5 – Групповой состав вакуумного газойля

Групповой состав	Содержание масс. %
Насыщенные углеводороды	55,20
Ароматические углеводороды	38,80
Смолы	6,00

Таблица 4.6 – Групповой состав кубового продукта гидрокрекинга

Групповой состав	Содержание масс. %
Насыщенные углеводороды	96,89
Ароматические углеводороды	3,02
Смолы	0,09

Таблица 4.7 – Групповой состав вязкого масляного погона установки АВТ

Групповой состав	Содержание масс. %
Насыщенные углеводороды	64,10
Ароматические углеводороды	28,10
Смолы	7,80

Таблица 4.8 – Групповой состав масляных остатков установки АВТ

Групповой состав	Содержание масс. %
Насыщенные углеводороды	48,40
Ароматические углеводороды	40,30
Смолы	11,30

С учетом расходных характеристик сырьевых потоков, доступных на установках НПЗ, был предложен вариант композиционного сырья для загрузки установки каталитического крекинга до уровня максимальной производительности. Сформирован набор компонентов смесевого сырья, отличающийся от традиционного сырья по фракционному и групповому составу, а также по содержанию коксообразующих компонентов (рисунок 4.9).

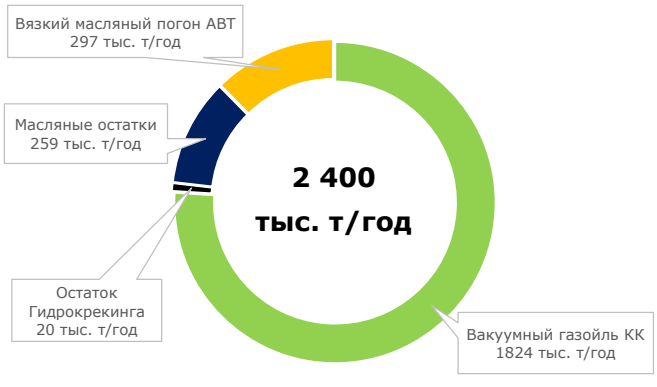


Рисунок 4.9 – Состав смесевого сырья

На основании подобранных потоков для композиционного сырья был рассчитан итоговый групповой состав, отражающий соотношение основных классов углеводородов и смолистых компонентов в полученной смеси. Эти данные использовались в качестве входных параметров для дальнейших расчетов по математической модели процесса каталитического крекинга.

Таблица 4.9 – Групповой состав смесевого сырья, масс. %

Групповой состав	Традиционное сырье	Смесевое сырье
Насыщенные углеводороды	55,20	55,91
Ароматические углеводороды	38,80	37,34
Смолы	6,00	6,75

Как видно из таблицы 4.9, смесевое сырье характеризуется высокой долей насыщенных углеводородов (55,91 %) и повышенным содержанием смолистых соединений (6,75 %) по сравнению с традиционным сырьем. Это определяет более сложное термохимическое поведение при крекинге и усиливает нагрузку на процесс регенерации катализатора.

Дополнительным фактором является увеличение плотности сырья с 900 до 906,7 кг/м^3, что также влияет на распределение тепловых потоков и способствует росту интенсивности коксообразования. Учет этих характеристик был важен при выборе оптимальных режимных параметров регенератора.

4.2.2 Прогнозирование влияния состава смесевого сырья на показатели работы реакторно-регенераторного блока

С использованием разработанной математической модели были выполнены расчеты, направленные на количественную оценку влияния состава смесевого сырья на ключевые показатели работы реакторно-регенераторного блока установки каталитического крекинга. Расчеты проведены с целью определения допустимых объемов вовлекаемых потоков, позволяющих обеспечить дозагрузку промышленной установки при одновременном обеспечении стабильности

температурного режима в регенераторе, высокой эффективности выжига кокса и контролируемого уровня уноса катализатора.

В расчетах использованы групповые составы, представленные ранее (таблица 4.9), а также параметрические характеристики каждого компонента, включенного в смесевое сырье.

На рисунке 4.10 представлено влияние расхода воздуха на температуру в регенераторе и содержание остаточного кокса на регенерированном катализаторе при переработке смесевого сырья.

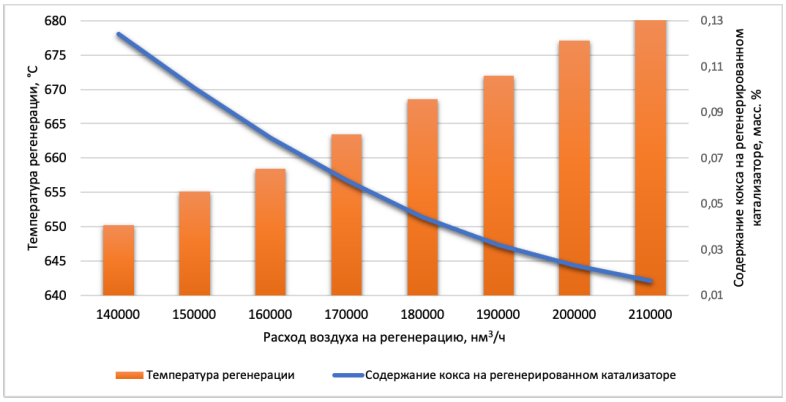


Рисунок 4.10 – Влияние расхода воздуха на температуру регенерации и содержание кокса на регенерированном катализаторе для смесевого сырья

С ростом расхода воздуха с 140 000 до 210 000 нм^3/ч наблюдается последовательное увеличение температуры регенерации от 650 до 680 °С, сопровождающееся снижением содержания кокса на выходе из регенератора. Данная зависимость отражает термодинамическую природу процесса выжига кокса: при увеличении подачи воздуха возрастает интенсивность окисления, сопровождаемая экзотермическим эффектом, что приводит к росту температуры и, как следствие, к более полной регенерации катализатора.

Установлено, что достижение остаточного содержания кокса на регенерированном катализаторе на уровне 0,015 масс. % обеспечивается при расходе воздуха 210 000 нм^3/ч. Такое значение соответствует практически полному выжиганию углеродистых отложений с поверхности катализатора и

свидетельствует об интенсивном протекании окислительных процессов в регенераторе.

Согласно требованиям промышленного регламента, содержание остаточного кокса на регенерированном катализаторе должно быть менее 0,1 масс. %, что позволяет обеспечить восстановление его активности до приемлемого уровня. Однако в практике на производстве стремятся поддерживать более низкие значения остаточного кокса, поскольку это способствует поддержанию более высокой активности катализатора при подаче в реактор и, как следствие, интенсификации процесса крекинга.

На рисунке 4.11 представлено изменение степени регенерации катализатора в зависимости от расхода воздуха при переработке двух видов смесевого сырья.

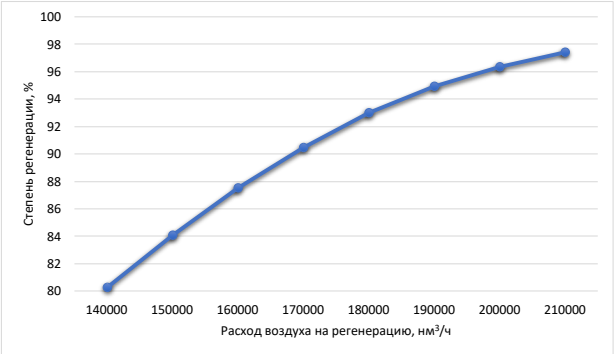


Рисунок 4.11 – Влияние расхода воздуха на степень регенерации для смесевого сырья

На рисунке 4.11 представлено влияние расхода воздуха на степень регенерации катализатора при переработке смесевого сырья. Повышение расхода воздуха с 140 000 до 210 000 нм^3/ч сопровождается ростом степени регенерации с 80,0 до 98,3 %, что подтверждает интенсификацию процесса выжига кокса.

При расходе воздуха 200 000 нм^3/ч степень регенерации достигает 96,3 %, что соответствует практически полному удалению углеродистых отложений при сохранении стабильного теплового режима в регенераторе. Дальнейшее увеличение подачи воздуха до 210 000 нм^3/ч позволяет повысить степень регенерации до 98,3 %, однако это значение впоследствии будет ограничено при оптимизации гидродинамического режима из-за превышения допустимой скорости

на входе в циклоны. В рамках расчетов теплового режима может быть оправдано использование расхода воздуха 210 000 нм^3/ч, однако с точки зрения обеспечения устойчивой работы газоразделительной системы регенератора в дальнейшем рассматривается ограничение расхода на уровне 200 000 нм^3/ч как технологически допустимое значение при сохранении высокой эффективности регенерации катализатора.

На рисунке 4.12 представлена зависимость температуры регенерации от кратности циркуляции катализатора при переработке смесевого сырья.

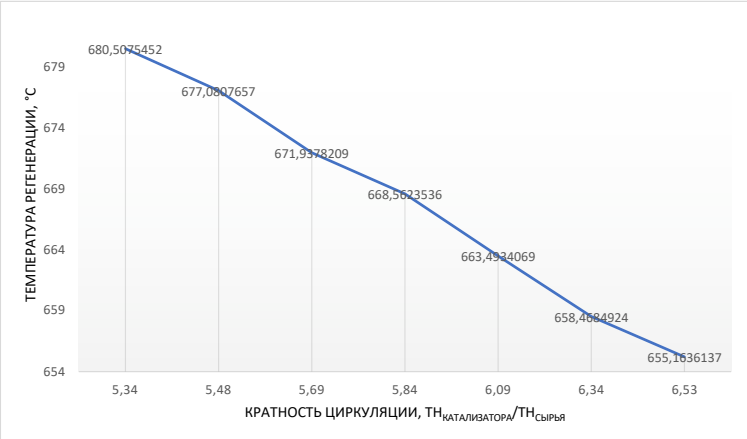


Рисунок 4.12 – Влияние кратности циркуляции катализатора на температуру регенерации для двух типов смесевого сырья

На рисунке 4.12 представлена зависимость температуры регенерации от кратности циркуляции катализатора при переработке смесевого сырья. В процессе тепловой оптимизации в первую очередь подбирались параметры, обеспечивающие эффективный выжиг кокса и стабильную работу регенератора. В результате установлено, что оптимальная температура регенерации составляет 677,1 °С при кратности циркуляции 5,48 т кат./т сырья.

При таких условиях достигается температура в реакторе 515 °С, что соответствует технологическим требованиям. Таким образом, температурный режим реактора рассматривается как производное значение, которое уточняется с учетом тепловых характеристик и оптимального режима работы регенератора.

Таблица 4.10 и рисунки 4.13, 4.14 демонстрируют эффективность работы системы газоочистки регенератора при переработке смесевого сырья. При

увеличении расхода воздуха до 200 000 нм^3/ч средняя скорость на входе в циклоны достигает 24,81 м/с, что остается в пределах регламентируемого значения 25 м/с, установленного на предприятии.

При этом эффективность работы циклонов сохраняется на высоком уровне. Расчеты показывают, что степень улавливания частиц размером менее 100 мкм превышает 99,99 %, а для наиболее мелкой фракции (менее 40 мкм) составляет не менее 99,99 %. Такие значения подтверждают надежность работы газоразделительных устройств в условиях интенсивной циркуляции катализатора и высоких скоростей потока. Это позволяет эффективно ограничивать унос катализатора из регенератора и снижает нагрузку на последующую систему газоочистки.

Однако дальнейшее увеличение расхода воздуха до 210 000 нм^3/ч приводит к превышению допустимой скорости на входе в циклон (до 26 м/с), что выходит за пределы заводского регламента. Это ограничивает возможность дополнительной интенсификации воздушной подачи, несмотря на достижение более высокой степени выжига кокса, и требует компромисса между степенью регенерации и устойчивостью работы газоразделительной части установки.

Таблица 4.10 – Эффективность работы циклонов регенератора при переработке смесевого сырья

Показатель	Величина
Расход воздуха, нм^3/ч	200 000
Скорость на входе в циклон, м/с	24,81
Очистка циклона 1-й ступени	0,99
Очистка циклона 2-й ступени	≈1,0
Средняя очистка фракций <100 мкм	0,9999999737
Очистка уносимой фракции (<40 мкм)	0,9999988681
Массовая доля уноса катализатора (масс. %)	$2{,}83 \times 10^{-6}$

Фактическая массовая доля уноса катализатора при переработке смесевого сырья составляет менее одной десятитысячной процента, что значительно ниже

допустимых нормативных значений (0,01–0,1 %). Это подтверждает высокую эффективность работы системы улавливания даже в условиях повышенной тепловой и газодинамической нагрузки. Незначительное увеличение уноса наблюдается при повышении расхода воздуха, что связано с ростом скорости газового потока на входе в циклоны и, как следствие, снижением эффективности осаждения наиболее мелкодисперсных частиц.



Рисунок 4.13 – Влияние средней скорости на входе в циклоны на степень очистки газокатализаторного потока

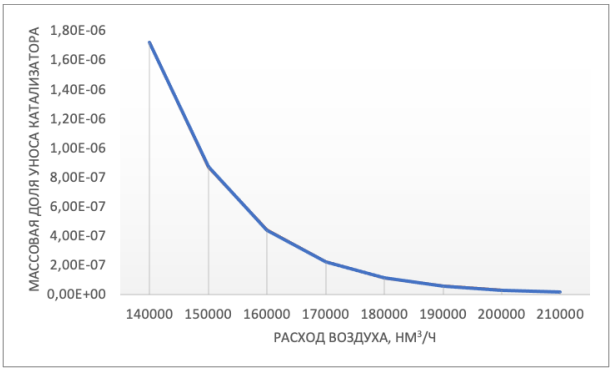


Рисунок 4.14 – Влияние расхода воздуха на долю уноса катализатора из системы

Данный эффект необходимо учитывать при выборе эксплуатационных режимов, особенно при переработке сырья с повышенным содержанием фракций, способствующих интенсификации коксообразования и образованию мелкодисперсных частиц.

Рисунок 4.15 и таблица 4.11 иллюстрируют изменение высоты псевдоожиженного слоя и размеров пузырьков катализатора при росте расхода воздуха, подаваемого на регенерацию от 140 000 до 220 000 нм^3/ч. Высота слоя при этом изменяется от 9,84 до 11,89 м.

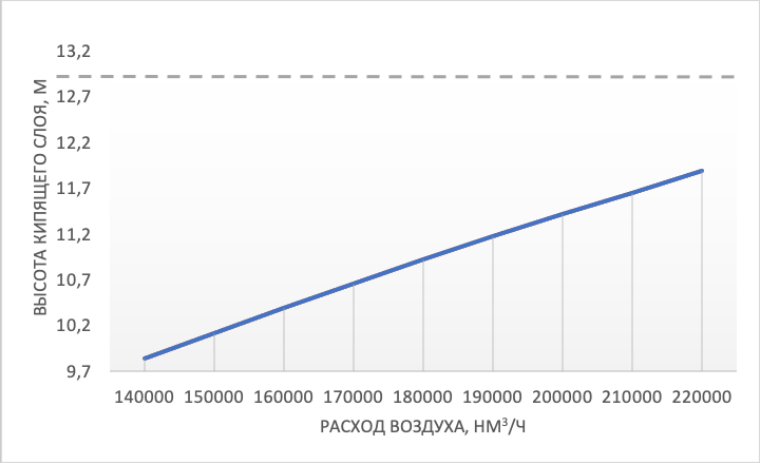


Рисунок 4.15 – Влияние расхода воздуха на высоту кипящего слоя для двух типов смесевого сырья

Таблица 4.11 – Оценка изменений высоты слоя и пузырьковой структуры при оптимизации режима регенерации

Расход воздуха, нм^3/ч	Диаметр пузыря, м	Высота кипящего слоя, м
140000	0,09736212	9,83845371
150000	0,09885469	10,121028
160000	0,1003453	10,3953061
170000	0,10183429	10,6616482
180000	0,10332194	10,9203938
190000	0,10480845	11,1718633
200000	0,10629401	11,4163595
210000	0,10777874	11,6541684
220000	0,10926275	11,8855607

Диаметр пузырьков увеличивается в пределах от 0,097 до 0,109 м, что соответствует закономерному росту при повышении скорости подачи воздуха. Увеличение размеров пузырьков не сопровождается негативными явлениями – режим псевдоожижения сохраняется устойчивым, не наблюдается укрупнения пузырьков до размеров, при которых возможно образование каналов или ухудшение равномерности распределения фаз. Проведенная оптимизация показала, что высота кипящего слоя возрастает постепенно и остается в пределах безопасного диапазона. Это подтверждает сохранение эффективной работы слоя

без риска перехода в режим неустойчивого течения или прорыва газа. Таким образом, оптимизированный режим обеспечивает надежную регенерацию катализатора при стабильной гидродинамике кипящего слоя.

По результатам расчетов, выполненных на модели каталитического крекинга после оптимизации гидродинамического и теплового режимов работы регенератора, установлено, что применение смесевого сырья позволяет значительно увеличить выход целевых продуктов. При переработке смесевого сырья обеспечивается дополнительный выпуск около 621 тыс. тонн бензина в год, а также достигается прирост легких олефинов на уровне 55 тыс. тонн в год (рисунок 4.16).

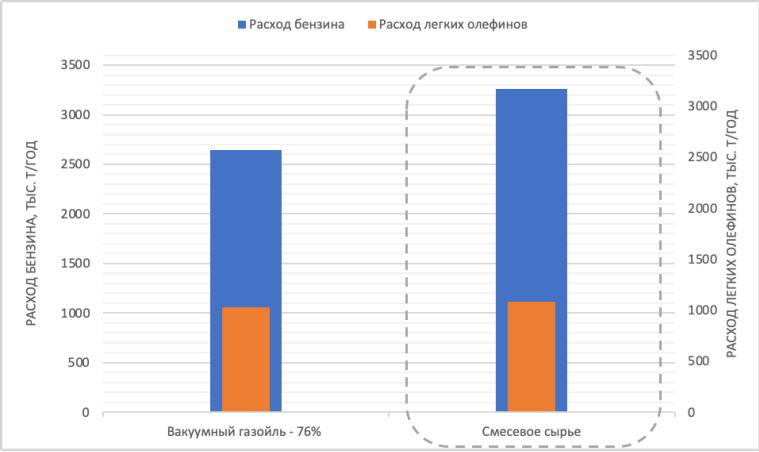


Рисунок 4.16 – Выход целевых продуктов каталитического крекинга при переработке различных типов сырья

Анализ выхода кокса показал, что при дозагрузке установки смесевым сырьем в объеме 24 % наблюдается увеличение выхода кокса примерно на 20 % по сравнению с базовым вариантом. Это объясняется повышенным содержанием смолистых соединений в составе смесевого сырья, обладающих большей коксообразующей способностью. Несмотря на рост тепловой нагрузки, полученные значения находятся в пределах допустимых технологических нормативов и не оказывают негативного влияния на устойчивость работы установки (рисунок 4.17).

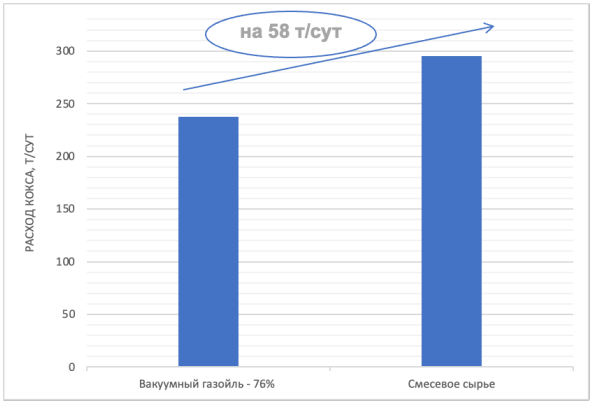


Рисунок 4.17 – Выход кокса с установки каталитического крекинга при переработке различных типов сырья

Результаты материального баланса (таблица 4.12) подтверждают эффективность дозагрузки установки до 100 % переработки за счет применения смесевого сырья. При переходе от базового режима загрузки (76 % вакуумного газойля) к переработке предложенной смесевой композиции обеспечивается прирост выхода целевых продуктов, включая бензин, легкий и тяжелый газойль.

Незначительное увеличение выхода кокса связано с присутствием смолистых компонентов, обладающих повышенной коксообразующей способностью. Это приводит к усложнению условий регенерации, однако за счет проведенной оптимизации теплового и гидродинамического режима аппарата удалось обеспечить необходимую степень выжига кокса и стабильную работу блока.

Таблица 4.12 – Материальный баланс установки при переработке смесевого сырья

Сырье	76% - Вакуумный газойль		Смесевое сырье			
Загрузка установки	5010,22 т/сут		6575,37 т/сут			
Выход продуктов	масс. %	т/сут	масс. %	т/сут	$\Delta_{абс.}$ т/сут	$\Delta_{абс.}$ тыс. т/год
Сухой газ	2,29	114,73	1,87	122,96	+8,22	+3,00
ППФ	7,71	386,29	6,19	407,02	+20,73	+7,60
ББФ	12,89	645,82	10,35	680,55	+34,73	+12,70
Бензин	52,72	2641,39	49,62	3262,69	+621,30	+226,80
Легкий газойль	13,22	662,35	18,61	1223,68	+561,32	+204,90
Тяжелый газойль	6,44	322,66	8,86	582,58	+259,92	+94,90
Кокс	4,74	237,48	4,49	295,23	+57,75	+21,1

Также, при переходе к полной загрузке установки и использовании смесевого сырья октановое число бензиновой фракции сохраняется на стабильно высоком уровне. Так, исследуемая композиция обеспечивает ОЧИ 94 пункта, что превышает показатель базового варианта (92,9 п.) и свидетельствует о сохранении качества получаемого топлива при увеличении объемов переработки.

Выводы по главе 4

1. С использованием разработанной математической модели выполнены прогнозные расчеты работы регенератора установки каталитического крекинга при варьировании расхода воздуха в диапазоне 100 000–210 000 нм^3/ч, кратности циркуляции катализатора 5–12 т кат./т сырья, массовой доли кокса на закоксованном катализаторе 0,2–0,6 масс. % и среднего размера частиц катализатора 50–100 мкм. Установлено, что увеличение расхода воздуха в исследованном диапазоне повышает температуру регенерации с 628 до 677 °С и снижает остаточное содержание кокса на катализаторе с 0,1 до значений менее 0,01 масс. %, при этом зависимость имеет экспоненциальный характер с выходом на режим практически полного выжига.

2. Определено влияние кратности циркуляции и исходной закоксованности катализатора на состав дымовых газов. При увеличении кратности циркуляции с 5 до 12 т кат./т сырья содержание кислорода в дымовых газах снижается с 10,5 до 3,5 об. %, а содержание диоксида углерода возрастает с 6,5 до 16,0 об. %; при кратности выше 10 т кат./т сырья рост CO_2 замедляется, что указывает на переход к режиму, лимитируемому подачей кислорода. Аналогичный характер имеет влияние закоксованности: при ее росте с 0,2 до 0,6 масс. % содержание CO_2 увеличивается с 4,7 до 13,3 об. %, а кислорода – снижается с 15,4 до 4,7 об. %.

3. Установлено, что остаточное содержание кокса на регенерированном катализаторе 0,015 масс. % при степени регенерации 98,3 % достигается при расходе воздуха 210 000 нм^3/ч и температуре регенерации 680 °С, однако этот режим сопровождается превышением допустимой скорости газокатализаторного

потока на входе в циклоны первой ступени. Технологически допустимым является расход 200 000 нм^3/ч, при котором степень регенерации составляет 96,3 %, а скорость на входе в циклоны – 24,81 м/с. Оптимальная кратность циркуляции катализатора для смесевой сырьевой композиции составляет 5,48 т кат./т сырья; при этом обеспечивается температура регенерации 677,1 °C и температура в реакторе 515 °C, отвечающая технологическим требованиям.

4. Выполнен расчет работы циклонных аппаратов регенератора в диапазоне расхода воздуха 140 000–200 000 нм^3/ч. Средняя скорость газокатализаторного потока на входе в циклоны первой ступени изменяется от 17,4 до 24,8 м/с, что не превышает максимально допустимой скорости на входе в циклоны. Расчетная степень улавливания катализаторной пыли в двухступенчатой системе превышает 99,99 %, массовая доля уноса катализатора в оптимальном режиме составляет $2{,}83 \cdot 10^{-6}$ масс. %, что соответствует нормам эксплуатации и не требует дополнительных мероприятий по улавливанию пыли.

5. Расчет гидродинамического режима показал, что высота псевдоожиженного слоя при расходе воздуха 140 000–220 000 нм^3/ч составляет 9,84–11,89 м, диаметр пузырей увеличивается с 0,097 до 0,109 м. Полученные значения подтверждают сохранение устойчивого пузырькового режима псевдоожижения без каналообразования и локальных прорывов газа.

6. Показано, что смесевое сырье, сформированное из вакуумного газойля, кубового остатка гидрокрекинга и вязкого масляного погона АВТ, характеризуется повышенным содержанием смолистых соединений (6,75 масс. %) и большей плотностью (906,7 кг/м^3) при одновременном снижении доли ароматических углеводородов (37,34 масс. %). Абсолютное количество кокса, поступающего на регенерацию, возрастает с 237,5 до 295,2 т/сут, или на 24 %, за счет увеличения загрузки установки, тогда как удельный выход кокса снижается с 4,74 до 4,49 масс. %. Тепловая нагрузка на регенератор при этом растет, что требует увеличения расхода воздуха со 140 000 до 200 000 нм^3/ч для достижения требуемой степени регенерации.

7. Оптимизация теплового и гидродинамического режима регенератора позволила обосновать дозагрузку установки с 76 до 100 % проектной мощности за счет вовлечения сторонних потоков НПЗ. Годовой прирост выхода целевых продуктов составляет 226,8 тыс. т бензина и 20,3 тыс. т легких олефинов при сохранении октанового числа бензиновой фракции на уровне 92,9–94 п. в базовом режиме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена решению задачи повышения эффективности процесса окислительной регенерации катализаторов крекинга за счет оптимизации гидродинамического и теплового режима работы регенератора. Актуальность задачи определяется необходимостью расширения ресурсов сырья и оптимизации работы процесса каталитического крекинга и регенерации катализатора с учетом текстурных свойств и гранулометрического состава катализатора. Состав сырья оказывает значительное влияние на эффективность регенерации и технологический режим работы аппарата, а расчетный выход кокса при постоянных технологических условиях изменяется от 3,08 до 5,84 масс. %, что соответствует почти двукратному различию тепловой нагрузки на аппарат при неизменном требовании к полноте выжига кокса.

Разработана математическая модель регенератора с псевдоожиженным слоем микросферического катализатора, объединяющая уравнения материального и теплового баланса для пузырьковой и эмульсионной фаз, кинетическое описание реакционной схемы окисления кокса и расчет гидродинамических характеристик слоя с учетом характеристик катализатора. Расчетная область модели не ограничена плотным слоем: в нее включены унос катализатора и работа циклонных устройств, что позволяет учесть влияние состава перерабатываемого сырья на тепловую нагрузку аппарата и потери катализатора. Модель реализована на языке Python и включена в состав программного комплекса PROGRESS.

По данным анализа газов регенерации и ТГ–ДСК определено атомное отношение углерода к водороду в коксовых отложениях, составляющее 1,19–1,67 ед. при среднем значении 1,3 ед., что отвечает условной формуле $C_{52}H_{40}$ и подтверждает полиароматическую природу кокса. Определены кинетические параметры реакций окисления кокса: константа скорости образования диоксида углерода составляет $2{,}00 \cdot 10^{-2}$ $с^{-1}$ и превышает константу скорости образования монооксида углерода ($1{,}83 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$) в 11 раз; увеличение молярной концентрации кислорода в эмульсионной фазе с 4,245 до 6,488 моль/$м^3$ повышает скорости реакций в 1,5 раза. Установлено, что слой катализатора в регенераторе работает в

режиме пузырькового псевдоожижения с расширением примерно в 2,3 раза относительно неподвижного состояния; это определило выбор двухфазного описания в качестве базовой структуры модели.

Выполнены прогнозные расчеты работы регенератора при варьировании расхода воздуха в диапазоне 100 000–210 000 нм^3/ч, кратности циркуляции катализатора 5–12 т кат./т сырья, массовой доли кокса на закоксованном катализаторе 0,2–0,6 масс. % и среднего размера частиц катализатора 50–100 мкм. При увеличении расхода воздуха температура регенерации растет с 628 до 677 °C, а остаточное содержание кокса снижается с 0,1 до значений менее 0,01 масс. %; повышение кратности циркуляции снижает концентрацию кислорода в дымовых газах с 10,5 до 3,5 об. % при росте концентрации диоксида углерода с 6,5 до 16,0 об. %.

Показано, что предельно достижимая степень регенерации ограничивается не только тепловым, но гидродинамическим фактором. Расход воздуха 210 000 нм^3/ч дает степень регенерации 98,3 % при остаточном содержании кокса 0,015 масс. %, однако скорость газокатализаторного потока на входе в циклоны первой ступени возрастает при этом до 26 м/с при регламентном значении 25 м/с. В качестве оптимального принят режим с расходом воздуха 200 000 нм^3/ч, при котором степень регенерации составляет 96,3 %, скорость на входе в циклоны – 24,81 м/с, температура регенерации – 677,1 °C при кратности циркуляции 5,48 т кат./т сырья и температуре в реакторе 515 °C. Высота псевдоожиженного слоя в этом режиме составляет 11,4 м при критическом уровне 13 м, расчетная степень улавливания частиц фракции менее 40 мкм превышает 99,99 %, а массовая доля уноса катализатора составляет $2{,}83 \cdot 10^{-6}$ масс. %.

С использованием модели регенератора, сопряженной с разработанной ранее моделью лифт-реактора, обоснован состав смесевого сырья, обеспечивающий дозагрузку установки с 76 до 100 % проектной мощности за счет вовлечения потоков с других технологических объектов НПЗ. Полученная смесь отличается повышенным содержанием смолистых соединений (6,75 масс. %) и большей плотностью (906,7 кг/м^3) при снижении доли ароматических углеводородов (37,34

масс. %). Абсолютное количество кокса, поступающего на регенерацию, возрастает на 24 % за счет увеличения загрузки установки, тогда как удельный выход кокса снижается с 4,74 до 4,49 масс. %. Оптимизация теплового и гидродинамического режима регенератора дает годовой прирост выхода целевых продуктов на 226,8 тыс. т бензина и 20,3 тыс. т легких олефинов при сохранении октанового числа бензиновой фракции на уровне 93,99 п.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. По результатам исследования показано, что тепловая нагрузка регенератора определяется групповым составом перерабатываемого сырья. Коксуемость по Конрадсону вакуумного газойля различается более чем на порядок, от 0,16 масс. % для гидроочищенного до 5,39 масс. % для негидроочищенного тяжелого, а расчетный выход кокса при постоянных технологических условиях изменяется от 3,08 до 5,84 масс. %. При этом в известных моделях регенераторов расчетная область не включает разделение газокатализаторного потока и работу циклонных устройств, поэтому влияние состава сырья на потери катализатора остается неучтенным. В разработанной модели наряду с процессом выжига кокса учитываются унос катализатора с дымовыми газами и его отделение в циклонных устройствах.

2. По результатам мониторинга работы промышленной установки каталитического крекинга за 6 месяцев эксплуатации систематизированы данные о составе сырья и катализатора, режимных параметрах работы реактора и регенератора, составе газов регенерации и материальном балансе установки каталитического крекинга. По данным анализа газов регенерации и экспериментального исследования закоксованного катализатора определено атомное отношение углерода к водороду в коксовых отложениях, составляющее 1,19–1,67 ед. при среднем значении 1,3 ед., что отвечает условной формуле кокса $C_{52}H_{40}$ и обосновывает реакционную схему, включающую неполное и полное окисление кокса и дожиг монооксида углерода.

3. Определены кинетические параметры реакций окислительной регенерации микросферического цеолитсодержащего катализатора крекинга. Установлено, что константа скорости образования диоксида углерода превышает константу скорости образования монооксида углерода в 11 раз и составляет $2{,}00 \cdot 10^{-2}$ против $1{,}83 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$. Увеличение молярной концентрации кислорода в эмульсионной фазе кипящего слоя с 4,245 до 6,488 моль/$м^3$ повышает скорости реакций в 1,5 раза, что обеспечивает снижение остаточного содержания кокса с 0,124 до 0,012 масс. % и рост степени регенерации с 80,3 до 96,4 %.

4. Разработана двухфазная математическая модель регенератора, объединяющая уравнения материального баланса для пузырьковой и эмульсионной фаз, алгоритм расчета гидродинамического режима с учетом текстурных свойств катализатора и гранулометрического состава, и разделения газокатализаторного потока в циклонах. Обосновано, что слой катализатора в регенераторе функционирует в режиме пузырькового псевдоожижения с расширением примерно в 2,3 раза относительно неподвижного состояния. В расчетную область модели включены унос катализатора и работа циклонных устройств; установлено, что дымовыми газами уносится фракция катализатора (0-50 мкм) содержанием 7,29 масс. %.

5. Определено влияние режимных параметров на показатели регенерации. При увеличении расхода воздуха со 100 000 до 210 000 нм^3/ч температура регенерации растет с 628 до 677 °С, а остаточное содержание кокса на катализаторе снижается с 0,1 до значений менее 0,01 масс. %. Повышение кратности циркуляции катализатора с 5 до 12 т кат./т сырья и массовой доли кокса на закоксованном катализаторе с 0,2 до 0,6 масс. % снижает концентрацию кислорода в дымовых газах до 3,5 и 4,7 об. % соответственно при росте концентрации диоксида углерода до 16,0 и 13,3 об. %.

6. Показано, что предельно достижимая степень регенерации ограничивается гидродинамическим, а не тепловым фактором. При расходе воздуха 210 000 нм^3/ч степень регенерации достигает 98,3 % при остаточном содержании кокса 0,015 масс. %, однако скорость газокатализаторного потока на входе в циклоны первой ступени возрастает до 26 м/с при регламентном значении 25 м/с. Оптимальным является режим с расходом воздуха 200 000 нм^3/ч, обеспечивающий степень регенерации 96,3 % при скорости на входе в циклоны 24,81 м/с, температуре регенерации 677,1 °С и кратности циркуляции 5,48 т кат./т сырья.

7. Установлено, что в оптимальном режиме высота псевдоожиженного слоя составляет 11,4 м, а в диапазоне расхода воздуха 140 000–220 000 нм^3/ч изменяется в пределах 9,84–11,89 м при увеличении диаметра пузырей с 0,097 до

0,109 м, что подтверждает сохранение устойчивого пузырькового режима псевдоожижения для среднего размера частиц катализатора 80 мкм. Расчетная степень улавливания катализаторной пыли в циклонных устройствах превышает 99,99 %, массовая доля уноса катализатора в оптимальном режиме составляет $2{,}83 \cdot 10^{-6}$ масс. %; увеличение доли фракции менее 15 мкм в диапазоне дисперсного состава 5–100 мкм снижает степень очистки в циклонах первой ступени на 20 %.

8. Обоснован состав смесевого сырья с содержанием смол 6,8 масс. %, обеспечивающий дозагрузку установки каталитического крекинга с 76 до 100 % проектной мощности за счет вовлечения остатка гидрокрекинга, масляного погона и остатков масляного производства с содержанием смол от 0,1 до 11,3 масс. %. Оптимизация теплового и гидродинамического режима регенератора при переработке предложенного сырья обеспечивает годовой прирост выхода 226,8 тыс. т бензина и 20,3 тыс. т легких олефинов при сохранении октанового числа бензиновой фракции на уровне 93,99 п.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солодова, Н. Л. Современное состояние процесса каталитического крекинга в нефтепереработке России / Н. Л. Солодова, Н. А. Терентьева // Катализ в промышленности. – 2012. – № 3. – С. 28–33.

2. Корнеев, Д. С. Оптимизация переработки тяжелой нефти [Электронный ресурс] / Д. С. Корнеев, М. К. Шкута, Е. В. Бешагина // Neftegaz.RU. – 2021. – № 1 (109). – Режим доступа: https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/660890-optimizatsiya-pererabotki-tyazheloy-nefti/ .

3. Sadeghbeigi, R. Fluid Catalytic Cracking Handbook : An Expert Guide to the Practical Operation, Design, and Optimization of FCC Units / R. Sadeghbeigi. – 3rd ed. – Oxford : Butterworth-Heinemann/Elsevier, 2012. – XIII, 361 p. – ISBN 978-0-12-386965-4.

4. Circulating Fluidized Beds / под ред. J. R. Grace, A. A. Avidan, T. M. Knowlton. – Dordrecht : Springer, 1997. – DOI: 10.1007/978-94-009-0095-0.

5. Ульянов, Б. А. Процессы и аппараты химической технологии / Б. А. Ульянов, В. Я. Баденников, В. Г. Ликучев. – Ангарск : Ангарская государственная техническая академия, 2006. – 743 с.

6. Прогнозирование эффективных режимов эксплуатации промышленной установки каталитического крекинга [Электронный ресурс] // Neftegaz.RU. – 2020. – № 10 (106). – С. 50–56. – Режим доступа: https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/633403-prognozirovanie-effektivnykh-rezhimov-ekspluatatsii-promyshlennoy-ustanovki-kataliticheskogo-kreking/ .

7. Технология нефтепереработки : отраслевое справочное пособие [Электронный ресурс] / ООО «ПромХимТех». – 2021. – 56 с. – Режим доступа: https://old.promhimtech.ru/wp-content/uploads/2021/07/spravochnik-po-neftepererabotke1-1.pdf .

8. A review of modelling of the FCC unit–Part II : The regenerator / T. W. Selalame, R. Patel, I. M. Mujtaba, Y. M. John // Energies. – 2022. – Vol. 15, № 1. – Art. 388. – DOI: 10.3390/en15010388.

9. Numerical Simulation of Hydrodynamics and Coke Combustions in FCC Regenerator / B. Cao, P. Zhang, X. Zheng [et al.] // Petroleum Science and Technology. – 2008. – Vol. 26, № 3. – P. 256–269. – DOI: 10.1080/10916460500527104.

10. Numerical study of a fluid catalytic cracking regenerator hydrodynamics / G. Tang, A. Silaen, B. Wu [et al.] // Powder Technology. – 2017. – Vol. 305. – P. 662–672. – DOI: 10.1016/j.powtec.2016.09.082.

11. Нефедов, Б. К. Модернизация НПЗ как основа развития нефтеперерабатывающей промышленности России в 2010–2020 [Электронный ресурс] / Б. К. Нефедов // Катализ в промышленности. – 2011. – № 1. – С. 43–49. – Режим доступа: https://www.catalysis-kalvis.ru/jour/article/view/894 .

12. Современные аспекты развития нефтепереработки в России [Электронный ресурс] // Бурение и нефть. – 2021. – № 11. – С. 7–12. – Режим доступа: https://burneft.ru/archive/issues/detail.php?ELEMENT_ID=61932 .

13. Установки каталитического крекинга в России [Электронный ресурс] // Портал о нефтепереработке PRONPZ. – Режим доступа: https://pronpz.ru/ustanovki/kat-kreking.html .

14. Reuters: Нижегородский НПЗ остановил установку каталитического крекинга из-за поломки [Электронный ресурс] // Neftegaz.RU. – Режим доступа: https://neftegaz.ru/news/neftechim/866769-reuters-nizhegorodskiy-npz-ostanovil-ustanovku-kataliticheskogo-krekinga-iz-za-polomki/ .

15. Омский НПЗ модернизировал установку каталитического крекинга [Электронный ресурс] // Интерфакс. – 2015. – Режим доступа: https://www.interfax.ru/russia/487419 .

16. Итоги 2021 года: «Газпром нефтехим Салават» реализовал 53 проекта на сумму 44,3 млрд рублей [Электронный ресурс] // Газета «Нефтехимик». – Режим доступа: https://salavat-neftekhim.gazprom.ru/d/journal/70/368/22-02-12.pdf .

17. Газпром нефтехим Салават подвел итоги выпуска продукции в прошлом году [Электронный ресурс] // MRC.ru. – Режим доступа: https://www.mrc.ru/news/405812-gns-podvel-itogi-vipuska-produkcii-v-proshlom-godu .

18. Development of designs for enhancing output and operation efficiency of OAO TAIF-NK catalytic cracking plant / B. Z. Solyar, L. Sh. Glazov, E. A. Klimtseva [et al.] // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2012. – Vol. 47, № 6. – P. 421–425. – DOI: 10.1007/s10553-012-0318-3.

19. Отечественные технологии производства моторных топлив [Электронный ресурс] // Neftegaz.RU. – Режим доступа: https://magazine.neftegaz.ru/articles/tekhnologii/552665-otechestvennye-tekhnologii-proizvodstva-motornykh-topliv/ .

20. Установка КТ-1/1 [Электронный ресурс] // Павлодарский нефтехимический завод. – Режим доступа: https://www.pnhz.kz/production/technical_description/kt_1/ .

21. Математическое моделирование процесса каталитического крекинга [Электронный ресурс] // Neftegaz.RU. – Режим доступа: https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/498049-matematicheskoe-modelirovanie-protsessa-kataliticheskogo-krekinga/ .

22. КТ-1/1. Техперевооружение. Комплекс мероприятий по оптимизации технологии пуска установки [Электронный ресурс] // ПИРС Ойл энд ГАЗ. – Режим доступа: https://www.pirsoilgas.ru/proekti/proekti-obshchezavodskogo-hozyaystva/%C2%ABkt-1/1.-texperevooruzhenie.-kompleks-meropriyatij-po-optimizaczii-texnologii-puska-ustanovki%C2%BB .

23. Modernization of cat cracking section fittings in the G-43-107M/1 unit / B. Z. Solyar, L. Sh. Glazov, I. M. Liberzon [et al.] // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2001. – Vol. 37, № 2. – P. 97–100. – DOI: 10.1023/A:1014039706868.

24. Residue fluid catalytic cracking : A review on the mitigation strategies of metal poisoning of RFCC catalyst using metal passivators/traps / D. E. Adanenche, A. Aliyu, A. Y. Atta, B. J. El-Yakubu // Fuel. – 2023. – Vol. 343. – Art. 127894. – DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127894.

25. Vanadium contamination of FCC catalyst : Understanding the destruction and passivation mechanisms / U. J. Etim, P. Bai, R. Ullah [et al.] // Applied Catalysis A : General. – 2018. – Vol. 555. – P. 108–117. – DOI: 10.1016/j.apcata.2018.02.011.

26. Akah, A. Maximizing propylene production via FCC technology / A. Akah, M. Al-Ghrami // Applied Petrochemical Research. – 2015. – Vol. 5, № 4. – P. 377–392. – DOI: 10.1007/s13203-015-0104-3.

27. На ТАНЕКО запущены три новых установки: каткрекинга, водорода и производство масел [Электронный ресурс] // Neftegaz.RU. – Режим доступа: https://neftegaz.ru/news/neftechim/681914-na-taneko-zapushcheny-3-novykh-ustanovki-katkrekinga-vodoroda-i-proizvodstvo-masel/ .

28. ТАНЕКО получил возможность увеличить нефтепереработку до 15,3 млн тонн в год с глубиной 99% и выходом светлых 85% [Электронный ресурс] // Nangs.org. – Режим доступа: https://nangs.org/news/downstream/refining/taneko-poluchil-vozmozhnosty-uvelichity-neftepererabotku-do-153-mln-tonn-v-god-s-glubinoy-99-i-vyhodom-svetlyh-85 .

29. Sakakura, K. Introduction of Residue Fluid Catalytic Cracking Process [Электронный ресурс] / K. Sakakura // Japanese Journal of Multiphase Flow. – 2014. – Vol. 28, № 4. – P. 444–448. – DOI: 10.3811/jjmf.28.444. – Режим доступа: https://www.jstage.jst.go.jp/article/jjmf/28/4/28_444/_article.

30. Каталитический крекинг. Регенерация катализатора [Электронный ресурс] // Нефтемагнат: [сайт]. – Режим доступа: https://www.neftemagnat.ru/enc/272 .

31. Ерофеев, В. И. Каталитический крекинг : лекции / В. И. Ерофеев ; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во ТПУ, 2015. – 72 с.

32. Способ регенерации катализатора : пат. 2529021 Рос. Федерация : МПК B01J 38/30, C10G 11/18 / Ю. Ху, Ж. Жанг, Ш. Куи, В. Лу ; заявители и патентообладатели Чайна Петролеум энд Кемикал Корпорейшн, Ресерч Институт Оф Петролеум Процессинг, Синопек. – № 2010111850/04 ; заявл. 29.03.2010 ; опубл. 27.09.2014, Бюл. № 27.

33. Совместный крекинг вакуумного газойля с растительными маслами на цеолитсодержащих катализаторах различного состава / П. В. Липин, О. В. Потапенко, Т. П. Сорокина, В. П. Доронин // Современные молекулярные сита. – 2022. – Т. 4, № 2. – С. 76–85. – DOI: 10.53392/27130304_2022_4_2_76.

34. Язовцева, О. С. Моделирование фронта горения в процессе окислительной регенерации катализатора / О. С. Язовцева, И. М. Губайдуллин, А. Н. Загоруйко // Многофазные системы. – 2023. – Т. 18, № 4. – С. 362–363. – DOI: 10.21662/mfs2023.4.111.

35. Каталитические системы [Электронный ресурс] / ООО «Газпромнефть – Каталитические системы». – Режим доступа: https://gpn-catalyst.ru .

36. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 30-2021 «Переработка нефти». – М. : Бюро НДТ, 2021. – 582 с.

37. Герасимова, И. Оцифрованная переработка / И. Герасимова // Neftegaz.RU. – 2018. – № 8. – С. 14–17.

38. Российская Федерация. Правительство. Распоряжение от 6 октября 2011 г. № 1771-р «Об утверждении комплекса мер по осуществлению государственного мониторинга модернизации нефтеперерабатывающих предприятий» (ред. от 26.03.2014) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_120308/ .

39. Козлов, В. Нефтепереработка по графику: «Роснефть» представила ФАС график модернизации своих НПЗ [Электронный ресурс] / В. Козлов // Коммерсантъ. – 2018. – Режим доступа: https://www.kommersant.ru/doc/3643144 .

40. Минэнерго: глубина переработки нефти в России выросла до 84,2 % в 2025 году [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.minenergo.gov.ru/?news-item=minenergo-glubina-pererabotki-nefti-v-rossii-vyrosla-do-84-2-v-2025-godu .

41. Сохранить объемы и модернизировать мощности [Электронный ресурс] // Морские вести России. – Режим доступа: https://morvesti.ru/themes/1694/119448/ .

42. Российская нефтепереработка: выживут сильнейшие [Электронный ресурс] // Энергетическая политика. – 2021. – Режим доступа: https://energypolicy.ru/rossijskaya-neftepererabotka-vyzhivut-silnejshie/neft/2021/14/13/ .

43. Катализаторы в нефтепереработке [Электронный ресурс] // Neftegaz.RU. – Режим доступа: https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/545460-katalizatory-v-neftepererabotke/ .

44. 44. Чёботова, В. И. Глубина переработки нефти в России [Электронный ресурс] / В. И. Чёботова, В. В. Уланов // Neftegaz.RU. – 2021. – № 1 (109). – Режим доступа: https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/661187-glubina-pererabotki-nefti-v-rossii/ .

45. «Газпром нефтехим Салават» в 2021 г. нарастил выпуск продукции нефтепереработки [Электронный ресурс] // Neftegaz.RU. – 2022. – Режим доступа: https://neftegaz.ru/news/neftechim/720570-gazprom-neftekhim-salavat-v-2021-g-narastil-vypusk-produktsii-neftepererabotki/ .

46. ЛУКОЙЛ построит комплекс каталитического крекинга на Пермском НПЗ: пресс-релиз ПАО «ЛУКОЙЛ» [Электронный ресурс]. – 2021. – Режим доступа: https://lukoil.ru/PressCenter/Pressreleases/Pressrelease/lukoil-postroit-kompleks-kataliticheskogo-krekinga .

47. Сызранский НПЗ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.in-power.ru/places/77-syzranskii-npz.html .

48. Опыт использования различных видов сырья на установках каталитического крекинга ОАО «Сибнефть-Орский НПЗ» / Ф. А. Сухоруков [и др.] // Нефтехимия и нефтепереработка : НТИС. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 2000. – № 11. – С. 37.

49. Генералов, В. Н. Опыт эксплуатации катализаторов марки КМЦ на установке 43-103 / В. Н. Генералов // Нефтехимия и нефтепереработка : НТИС. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 2000. – № 11. – С. 38.

50. Влияние процесса каталитического крекинга на особенности технологической схемы НПЗ // Нефтехимия и нефтепереработка : НТИС. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 2001. – № 11. – С. 8–12.

51. Омский НПЗ завершил масштабную реконструкцию установки глубокой переработки мазута КТ-1/1: пресс-релиз ПАО «Газпром нефть» [Электронный ресурс]. – 2015. – Режим доступа: https://www.gazprom-neft.ru/press-center/news/omskiy-npz-zavershil-masshtabnuyu-rekonstruktsiyu-ustanovki-glubokoy-pererabotki-kt-1-1/ (дата обращения: 26.08.2026).

52. Омский НПЗ провел реконструкцию установки глубокой переработки мазута [Электронный ресурс] // RUPEC. – 2015. – Режим доступа: https://rupec.ru/news/32591/ .

53. МНПЗ: реконструкция каткрекинга на заводе увеличит производство бензина АИ-92 более чем на 10 % [Электронный ресурс] // Агентство городских новостей «Москва». – 2015. – Режим доступа: https://www.mskagency.ru/materials/2482891 .

54. Ангарская НХК увеличит мощность первичной переработки нефти [Электронный ресурс] // RUPEC. – 2021. – Режим доступа: https://rupec.ru/news/47746/ .

55. FCC Revamp Solutions in Russian : презентация / Technip Stone & Webster Process Technology. – 2016. – 72 с.

56. Sadeghbeigi, R. Fluid Catalytic Cracking Handbook : An Expert Guide to the Practical Operation, Design, and Optimization of FCC Units / R. Sadeghbeigi. – 4th ed. – Oxford : Butterworth-Heinemann, 2020. – XIX, 371 p. – ISBN 978-0-12-812663-9.

57. FCC study of Canadian oil-sands derived vacuum gas oils. 1. Feed and catalyst effects on yield structure / S. Ng, Y. Zhu, A. Humphries [et al.] // Energy & Fuels. – 2002. – Vol. 16, № 5. – P. 1196–1208. – DOI: 10.1021/ef0200368.

58. A Model of Catalytic Cracking : Catalyst Deactivation Induced by Feedstock and Process Variables / G. Y. Nazarova, E. N. Ivashkina, E. D. Ivanchina, M. Y. Mezhova // Catalysts. – 2022. – Vol. 12, № 1. – Art. 98. – DOI: 10.3390/catal12010098.

59. The forecasting of the catalytic cracking products yield depending on the feedstock composition and the catalyst activity / G. Y. Nazarova, E. N. Ivashkina, E. D. Ivanchina [et al.] // Petroleum and Coal. – 2019. – Vol. 61, № 6. – P. 1575–1581.

60. Process for vacuum distillation of a crude hydrocarbon stream : заявка WO 2013/107738 A1, МПК C10G 7/06 / A. S. Amale, E. S. Van Doesburg, P. M. Wilkinson ; заявители Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Shell Oil Company. – № PCT/EP2013/050667 ; заявл. 15.01.2013 ; приоритет 17.01.2012, EP 12151394.9 ; опубл. 25.07.2013.

61. Закономерности и изменения физико-химических свойств вакуумного газойля из казахстанской и Западно-Сибирской нефтей в процессах

гидропереработки [Электронный ресурс] / С. Б. Аркенова, А. А. Орешина, Е. К. Вымятнин [и др.] // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции. – Томск : Изд-во ТПУ, 2020. – С. 340–341. – Режим доступа: https://earchive.tpu.ru/handle/11683/63385 (дата обращения: 27.08.2026).

62. Перспективный метод повышения глубины нефтепереработки отработан на пилотной базе RRT Global [Электронный ресурс] // Neftegaz.RU. – 2021. – 15 июня. – Режим доступа: https://neftegaz.ru/science/pererabotka/684105-perspektivnyy-metod-povysheniya-glubiny-neftepererabotki-otrabotan-na-pilotnoy-baze-rrt-global/ .

63. Исследование продуктов деасфальтизации гудрона n-пентаном и их превращение в процессе FCC / А. Н. Чудинов, Д. В. Першин, Д. Г. Сорочан, Д. С. Ахрамеев // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2021. – № 2. – С. 130–138. – DOI: 10.15593/2224-9400/2021.2.11.

64. Новые катализаторы каталитического крекинга серии «Люкс» : опыт разработки, производства и эксплуатации на ОАО «Сибнефть-Омский НПЗ» / А. В. Глазов, В. Н. Генералов, В. И. Горденко [и др.] // Российский химический журнал. – 2007. – № 4. – С. 57–59.

65. Пассивация никеля в присутствии ванадия на катализаторах крекинга / И. И. Шакиров, С. В. Лысенко, С. В. Кардашев [и др.] // Нефтехимия. – 2024. – Т. 64, № 3. – С. 204–218. – DOI: 10.31857/S0028242124030027.

66. Коррозия оборудования на установках каталитического крекинга [Электронный ресурс] // Э-Хим: электронный журнал. – 2017. – 3 июля. – Режим доступа: https://e-him.ru/?article=1263&page=dynamic&section=64 .

67. ЛУКОЙЛ ввел в эксплуатацию комплекс переработки нефтяных остатков на Нижегородском НПЗ: пресс-релиз ПАО «ЛУКОЙЛ» [Электронный ресурс]. – 2022. – 9 ноября. – Режим доступа: https://www.lukoil.com/PressCenter/Pressreleases/Pressrelease/lukoil-commissions-petroleum-residue-recycling .

68. Саламова, П. Х. Современные катализаторы каталитического крекирования тяжелого и остаточного нефтяного сырья / П. Х. Саламова, М. В. Элитаев // Вестник магистратуры. – 2021. – № 7 (118). – С. 14–17.

69. Каталитический крекинг [Электронный ресурс] // Neftegaz.RU: техническая библиотека. – 2012. – Режим доступа: https://neftegaz.ru/tech-library/neftekhimiya/141668-kataliticheskiy-kreking/ .

70. Никитина, А. Глубокая переработка. Что даст запуск установки «Евро+» Московскому НПЗ [Электронный ресурс] / А. Никитина // Neftegaz.RU. – 2018. – № 4. – С. 22–24. – Режим доступа: https://magazine.neftegaz.ru/articles/tekhnologii/523125-glubokaya-pererabotka-chto-dast-zapusk-ustanovki-evro-moskovskomu-npz/ .

71. Satterfield, C. N. Heterogeneous Catalysis in Practice / C. N. Satterfield. – New York : McGraw-Hill, 1980. – 416 p.

72. Sadeghbeigi, R. Fluid Catalytic Cracking Handbook : Design, Operation, and Troubleshooting of FCC Facilities / R. Sadeghbeigi. – 2nd ed. – Houston : Gulf Publishing Co., 2000. – XIII, 369 p. – ISBN 978-0-88415-289-7.

73. Fahim, M. A. Fundamentals of Petroleum Refining / M. A. Fahim, T. A. Alsahhaf, A. Elkilani. – Amsterdam : Elsevier, 2010.

74. Doronin, V. P. The Formation of Properties of Ultrastable Zeolite Y for Cracking and Hydrocracking Catalysts / V. P. Doronin, T. P. Sorokina, O. V. Potapenko // Petroleum Chemistry. – 2019. – Vol. 59, № 3. – P. 310–317. – DOI: 10.1134/S0965544119030046.

75. Development and Introduction of Zeolite Containing Catalysts for Cracking with Controlled Contents of Rare Earth Elements / V. P. Doronin, T. P. Sorokina, P. V. Lipin [et al.] // Catalysis in Industry. – 2015. – Vol. 7, № 1. – P. 12–16. – DOI: 10.1134/S2070050415010043.

76. Effect of Modification Conditions on the Physicochemical Characteristics of Y Zeolite as a Component of a Petrochemical Cracking Catalyst / A. S. Yurtaeva, T. P. Sorokina, K. S. Plekhova [et al.] // Petroleum Chemistry. – 2021. – Vol. 61, № 3. – P. 325–331. – DOI: 10.1134/S0965544121030038.

77. Aluminum phosphate as active matrix of fluid catalytic cracking catalysts : Y zeolite stabilization / E. C. Souza, M. M. Pereira, Y. L. Lam [et al.] // Applied Catalysis A : General. – 2021. – Vol. 619. – Art. 118156. – DOI: 10.1016/j.apcata.2021.118156.

78. Hierarchical Y Zeolite-Based Catalysts for VGO Cracking : Impact of Carbonaceous Species on Catalyst Acidity and Specific Surface Area / J. Fals, J. F. Garcia-Valencia, E. Puello-Polo [et al.] // Molecules. – 2024. – Vol. 29, № 13. – Art. 3085. – DOI: 10.3390/molecules29133085.

79. Перспективные разработки : катализаторы крекинга и добавки к ним / В. П. Доронин, П. В. Липин, О. В. Потапенко [и др.] // Катализ в промышленности. – 2014. – № 5. – С. 82–87.

80. Добавки для дожига монооксида углерода в газах регенерации катализатора крекинга без использования благородных металлов / К. И. Дмитриев, О. В. Потапенко, Т. В. Бобкова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92, № 3. – С. 378–385. – DOI: 10.1134/S0044461819030137.

81. Производство катализаторов [Электронный ресурс] // Газпром нефть : официальный сайт. – Режим доступа: https://www.gazprom-neft.ru/company/catalysts/.

82. A Comprehensive Review of Catalyst Deactivation and Regeneration in Heavy Oil Hydroprocessing / P. T. H. Pham, C. Q. Pham, T. T. Dam [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2025. – Vol. 267. – Art. 108170. – DOI: 10.1016/j.fuproc.2024.108170.

83. Co-feeding of Vacuum Gas Oil and Pinewood-derived Hydrogenated Pyrolysis Oils in a Fluid Catalytic Cracking Pilot Plant to Generate Olefins and Gasoline / M. Büchele, H. Lutz, F. Knaus [et al.] // Open Research Europe. – 2021. – Vol. 1. – Art. 143. – DOI: 10.12688/openreseurope.14198.1.

84. Regeneration of Hydrotreating and FCC Catalysts : final report / M. A. Gerber, J. G. Frye, L. E. Bowman [et al.]. – Richland, Washington : Pacific Northwest National Laboratory, 1999. – 111 p. – Report No. PNNL-13025.

85. Performance of FCC catalysts prepared with sub-micron Y zeolite / A. F. Costa, H. S. Cerqueira, E. F. Sousa-Aguiar, M. M. Ludvig // Studies in Surface Science and

Catalysis. – 2004. – Vol. 154, Part C. – P. 2296–2301. – DOI: 10.1016/S0167-2991(04)80489-0.

86. Butane–butylene fraction cracking over modified ZSM-5 zeolite / E. O. Altynkovich, O. V. Potapenko, T. P. Sorokina [et al.] // Petroleum Chemistry. – 2017. – Vol. 57, № 3. – P. 215–221. – DOI: 10.1134/S0965544117010030.

87. Effect of Phosphorus Modification of Zeolites Y and ZSM-5 on the Cracking of Hydrotreated Vacuum Gas Oil and a Vacuum Gas Oil–Sunflower Oil Mixture / P. V. Lipin, O. V. Potapenko, T. I. Gulyaeva [et al.] // Petroleum Chemistry. – 2019. – Vol. 59, № 8. – P. 894–902. – DOI: 10.1134/S0965544119080115.

88. Pittman, R. M. FCC process with improved yield of light olefins : пат. US 6538169 B1 [Электронный ресурс] / R. M. Pittman, L. L. Upson. – Опубл. 25.03.2003. – Режим доступа: https://patents.google.com/patent/US6538169B1/en.

89. Development of heavy metal passivators in residue fluid catalytic cracking process / P. Salahshour, M. Yavari, F. Güleç [et al.] // Journal of Composites and Compounds. – 2022. – Vol. 4. – P. 186–194. – DOI: 10.52547/jcc.4.4.3.

90. Büchele, M. Heavy residues and pyrolysis oils as feedstocks in the FCC process for a more sustainable production of olefins and high-octane gasoline : dissertation [Электронный ресурс] / M. Büchele. – Vienna : TU Wien, 2022. – 125 p. – Режим доступа: https://repositum.tuwien.at/handle/20.500.12708/18063 .

91. Saka, Y. Effect of mono aluminum phosphate as new matrix component on cracking performance of FCC catalyst / Y. Saka, N. Chiyoda, K. Watanabe // Journal of the Japan Petroleum Institute. – 2015. – Vol. 58, № 1. – P. 40–45. – DOI: 10.1627/jpi.58.40.

92. Review on the poisoning behavior of typical metals on cracking catalysts for chemicals production from petroleum and anti-poisoning strategies / Z. Xu, Y. Zhu, M. Gong [et al.] // Applied Catalysis A : General. – 2024. – Vol. 685. – Art. 119897. – DOI: 10.1016/j.apcata.2024.119897.

93. Process and composition of catalyst/additive for reducing fuel gas yield in fluid catalytic cracking (FCC) process : пат. US 20140116923 A1 / S. Dinda, P. K. Chinthala, A. Gohel [et al.]. – Опубл. 01.05.2014.

94. Mathematical modeling of regeneration of coked Cr-Mg catalyst in fixed bed reactors / S. I. Reshetnikov, R. V. Petrov, S. V. Zazhigalov, A. N. Zagoruiko // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 380. – Art. 122374. – DOI: 10.1016/j.cej.2019.122374.

95. Kunii, D. Fluidization Engineering / D. Kunii, O. Levenspiel. – 2nd ed. – Boston : Butterworth-Heinemann, 1991. – 491 p. – ISBN 0-409-90233-0.

96. Elnashaie, S. S. E. H. Modelling, Simulation and Optimization of Industrial Fixed Bed Catalytic Reactors / S. S. E. H. Elnashaie, S. S. Elshishini. – Yverdon : Gordon and Breach Science Publishers, 1993. – 640 p. – (Topics in Chemical Engineering; Vol. 7).

97. Kato, K. Bubble assemblage model for fluidized bed catalytic reactors / K. Kato, C. Y. Wen // Chemical Engineering Science. – 1969. – Vol. 24, № 8. – P. 1351–1369. – DOI: 10.1016/0009-2509(69)85055-4.

98. Errazu, A. F. A fluidized bed catalytic cracking regenerator model : grid effects / A. F. Errazu, H. I. de Lasa, F. Sarti // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1979. – Vol. 57, № 2. – P. 191–197.

99. Fluidized-bed catalyst cracking regenerator modelling and analysis / L.-S. Lee, S.-W. Yu, C.-T. Cheng, W.-Y. Pan // The Chemical Engineering Journal. – 1989. – Vol. 40, № 2. – P. 71–82. – DOI: 10.1016/0300-9467(89)80048-6.

100. Modelling FCC units under steady and unsteady state conditions / J. M. Arandes, M. J. Azkoiti, J. Bilbao, H. I. de Lasa // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2000. – Vol. 78, № 1. – P. 111–123. – DOI: 10.1002/cjce.5450780116.

101. Maciel Filho, R. A fast fluidized bed reactor for industrial FCC regenerator / R. Maciel Filho, L. M. F. Lona Batista, M. Fusco // Chemical Engineering Science. – 1996. – Vol. 51, № 10. – P. 1807–1816. – DOI: 10.1016/0009-2509(96)00039-5.

102. Wang, X. S. Determination of particle residence time at the walls of gas fluidized beds by discrete element method simulation / X. S. Wang, M. J. Rhodes // Chemical Engineering Science. – 2003. – Vol. 58, № 2. – P. 387–395. – DOI: 10.1016/S0009-2509(02)00550-X.

103. NIST Chemistry WebBook : NIST Standard Reference Database Number 69 [Электронный ресурс] / под ред. P. J. Linstrom, W. G. Mallard. – Gaithersburg :

National Institute of Standards and Technology. – Режим доступа: https://webbook.nist.gov/chemistry/ .

104. Яворский, И. А. Кинетика горения ископаемых топлив / И. А. Яворский, М. С. Оренбах. – М. : Госэнергоиздат, 1963.

105. Tone, S. Kinetics of oxidation of coke on silica-alumina catalysts / S. Tone, S. Miura, T. Otake // Bulletin of the Japan Petroleum Institute. – 1972. – Vol. 14, № 1. – P. 76–82.

106. Dryer, F. L. High-temperature oxidation of CO and CH_4 / F. L. Dryer, I. Glassman // Symposium (International) on Combustion. – 1973. – Vol. 14, № 1. – P. 987–1003. – DOI: 10.1016/S0082-0784(73)80090-6.

107. Kinetics of the regeneration of a cracking catalyst derived from TPO measurements / J. M. Kanervo, A. O. I. Krause, J. R. Aittamaa [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2001. – Vol. 56, № 4. – P. 1221–1227. – DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00343-2.

108. Dynamic modelling of an industrial R2R FCC unit / J. L. Fernandes, J. J. Verstraete, C. I. C. Pinheiro [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2007. – Vol. 62, № 5. – P. 1184–1198. – DOI: 10.1016/j.ces.2006.11.003.

109. 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. – DOI: 10.33184/dokbsu-2020.5.1.

110. Collyer, R. Modelling the Kinetics of fast catalytic cracking reactions / R. Collyer, M. Larocca, H. de Lasa // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1989. – Vol. 67, № 6. – P. 955–962. – DOI: 10.1002/cjce.5450670614.

111. 3D numerical simulation of natural gas combustion in a fluidized bed reactor [Электронный ресурс] / Z. Hamidouche, E. Masi, P. Fede [et al.] // Proceedings of the 22nd International Conference on Fluidized Bed Conversion, Turku, Finland, 14–19 June 2015. – Режим доступа: http://oatao.univ-toulouse.fr/19500 .

112. Morley, K. Regeneration of cracking catalyst : influence of the homogeneous CO postcombustion reaction / K. Morley, H. I. de Lasa // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1988. – Vol. 66, № 3. – P. 428–432. – DOI: 10.1002/cjce.5450660312.

113. Han, I.-S. Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process. Part II : Property estimation and simulation / I.-S. Han, C.-B. Chung // Chemical Engineering Science. – 2001. – Vol. 56, № 6. – P. 1973–1990. – DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00494-2.

114. Rowe, P. N. An X-ray study of bubbles in fluidised beds / P. N. Rowe, B. A. Partridge // Transactions of the Institution of Chemical Engineers. – 1965. – Vol. 43. – P. T157–T175.

115. Kim, S. W. Void properties in dense bed of cold-flow fluid catalytic cracking regenerator / S. W. Kim, S. D. Kim // Processes. – 2018. – Vol. 6, № 7. – Art. 80. – DOI: 10.3390/pr6070080.

116. de Lasa, H. I. The influence of the freeboard region in a fluidized bed catalytic cracking regenerator / H. I. de Lasa, J. R. Grace // AIChE Journal. – 1979. – Vol. 25, № 6. – P. 984–991.

117. Azarnivand, A. CFD simulation of gas–solid flow patterns in a downscaled combustor-style FCC regenerator / A. Azarnivand, Y. Behjat, A. A. Safekordi // Particuology. – 2018. – Vol. 39. – P. 96–108. – DOI: 10.1016/j.partic.2017.10.009.

118. Hydrodynamics of circulating fluidized bed risers : a review / F. Berruti, J. Chaouki, L. Godfroy [et al.] // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1995. – Vol. 73, № 5. – P. 579–602. – DOI: 10.1002/cjce.5450730502.

119. Ganser, G. H. A rational approach to drag prediction of spherical and nonspherical particles / G. H. Ganser // Powder Technology. – 1993. – Vol. 77, № 2. – P. 143–152. – DOI: 10.1016/0032-5910(93)80051-B.

120. Computational investigation of a turbulent fluidized-bed FCC regenerator / J. Chang, G. Wang, X. Lan [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – Vol. 52, № 11. – P. 4000–4010. – DOI: 10.1021/ie3013659.

121. Drag models for simulating gas–solid flow in the turbulent fluidization of FCC particles / P. Li, X. Lan, C. Xu [et al.] // Particuology. – 2009. – Vol. 7, № 3. – P. 269–277. – DOI: 10.1016/j.partic.2009.03.010.

122. Numerical simulation of an industrial fluid catalytic cracking regenerator / G. Tang, A. Silaen, B. Wu [et al.] // Proceedings of the ASME 2013 Heat Transfer Summer

Conference (HT2013), Minneapolis, MN, USA, July 14–19, 2013. – New York : ASME, 2013. – Paper № HT2013-17527.

123. Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts Used in Pyrolysis of Plastic Wastes – A Process and Analytical Review / V. Daligaux, R. Richard, M.-H. Manero // Catalysts. – 2021. – Vol. 11, № 7. – Art. 770. – DOI: 10.3390/catal11070770.

124. Zenz, F. A. Fluidization and Fluid Particle Systems / F. A. Zenz, D. F. Othmer. – New York : Van Nostrand Reinhold, 1960. – 526 p.

125. Geldart, D. Types of gas fluidization / D. Geldart // Powder Technology. – 1973. – Vol. 7, № 5. – P. 285–292. – DOI: 10.1016/0032-5910(73)80037-3.

126. Yerushalmi, J. High-velocity fluidization / J. Yerushalmi, A. A. Avidan // Fluidization / под ред. J. F. Davidson, R. Clift, D. Harrison. – 2nd ed. – New York : Academic Press, 1985. – P. 225–291.

127. Haider, A. Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles / A. Haider, O. Levenspiel // Powder Technology. – 1989. – Vol. 58, № 1. – P. 63–70. – DOI: 10.1016/0032-5910(89)80008-7.

128. Grace, J. R. Contacting modes and behavior classification of gas–solid and other two-phase suspensions / J. R. Grace // Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1986. – Vol. 64. – P. 353–363.

129. Turton, R. An explicit relationship to predict spherical particle terminal velocity / R. Turton, N. N. Clark // Powder Technology. – 1987. – Vol. 53, № 2. – P. 127–129. – DOI: 10.1016/0032-5910(87)85007-6.

130. Pinchbeck, P. H. Critical and terminal velocities in fluidization / P. H. Pinchbeck, F. Popper // Chemical Engineering Science. – 1956. – Vol. 6, № 2. – P. 57–64. – DOI: 10.1016/0009-2509(56)80011-0.

131. Гальперин, Н. И. Основы техники псевдоожижения / Н. И. Гальперин, В. Г. Айнштейн, В. Б. Кваша. – М. : Химия, 1967. – 664 с.

132. Хаджиев, С. Н. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / С. Н. Хаджиев. – М. : Химия, 1982. – 280 с.

133. Davies, R. M. The mechanics of large bubbles rising through extended liquids and through liquids in tubes / R. M. Davies, G. I. Taylor // Proceedings of the Royal Society A. – 1950. – Vol. 200. – P. 375–390. – DOI: 10.1098/rspa.1950.0023.

134. The rise of bubbles in a fluidized bed / J. F. Davidson, R. C. Paul, M. J. S. Smith, H. A. Duxbury // Transactions of the Institution of Chemical Engineers. – 1959. – Vol. 37. – P. 323–328.

135. Davidson, J. F. Fluidized Particles / J. F. Davidson, D. Harrison. – Cambridge : Cambridge University Press, 1963. – 155 p.

136. Dagde, K. K. Modelling and simulation of industrial FCC unit : analysis based on five-lump Kinetic scheme for gas-oil cracking / K. K. Dagde, Y. T. Puyate // International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA). – 2012. – Vol. 2, № 5. – P. 698–714.

137. Numerical study of gas–solid flow in a cyclone separator / B. Wang, D. L. Xu, K. W. Chu, A. B. Yu // Applied Mathematical Modelling. – 2006. – Vol. 30, № 11. – P. 1326–1342. – DOI: 10.1016/j.apm.2006.03.011.

138. Wei, Q. A model for prediction of maximum-efficiency inlet velocity in a gas-solid cyclone separator / Q. Wei, G. Sun, J. Yang // Chemical Engineering Science. – 2019. – Vol. 204. – P. 287–297. – DOI: 10.1016/j.ces.2019.03.054.

139. Zhang, R. A simple model for prediction of solid collection efficiency of a gas–solid separator / R. Zhang, P. Basu // Powder Technology. – 2004. – Vol. 147, № 1–3. – P. 86–93. – DOI: 10.1016/j.powtec.2004.09.009.

140. Cortés, C. Modeling the gas and particle flow inside cyclone separators / C. Cortés, A. Gil // Progress in Energy and Combustion Science. – 2007. – Vol. 33, № 5. – P. 409–452. – DOI: 10.1016/j.pecs.2007.02.001.

141. Effect of solid loading and inlet aspect ratio on cyclone efficiency and pressure drop : Experimental study and CFD simulations / M. Morin, L. Raynal, S. B. R. Karri, R. Cocco // Powder Technology. – 2021. – Vol. 377. – P. 174–185. – DOI: 10.1016/j.powtec.2020.08.052.

142. Han, I.-S. Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process. Part I : Process modeling / I.-S. Han, C.-B. Chung // Chemical Engineering

Science. – 2001. – Vol. 56, № 5. – P. 1951–1971. – DOI: 10.1016/S0009-2509(00)00493-0.

143. Hoffmann, A. C. Computational Fluid Dynamics / A. C. Hoffmann, L. E. Stein // Gas Cyclones and Swirl Tubes : Principles, Design, and Operation. – Berlin; Heidelberg : Springer, 2002. – P. 123–135. – DOI: 10.1007/978-3-662-07377-3_7.

144. Chen, J. A universal model to calculate cyclone pressure drop / J. Chen, M. Shi // Powder Technology. – 2007. – Vol. 171, № 3. – P. 184–191. – DOI: 10.1016/j.powtec.2006.09.014.

145. An Improved Cyclone Pressure Drop Model at High Inlet Solid Concentrations / S. Li, H. Yang, Y. Wu, H. Zhang // Chemical Engineering & Technology. – 2011. – Vol. 34, № 9. – P. 1507–1513. – DOI: 10.1002/ceat.201100087.

146. Ivanchina, E. Mathematical modelling of catalytic cracking riser reactor / E. Ivanchina, E. Ivashkina, G. Nazarova // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Vol. 329. – P. 262–274. – DOI: 10.1016/j.cej.2017.04.098.

ПРИЛОЖЕНИЕ А – Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



RU2024692261

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства):
2024692261
Дата регистрации: **27.12.2024**
Номер и дата поступления заявки:
2024692269 27.12.2024
Дата публикации и номер бюллетеня:
27.12.2024 Бюл. № 1
Контактные реквизиты:
ip2022@tpu.ru

Автор(ы):
Боев Артем Сергеевич (RU),
Ивашкина Елена Николаевна (RU),
Назарова Галина Юрьевна (RU),
Чузлов Вячеслав Алексеевич (RU),
Долганов Игорь Михайлович (RU),
Самсонов Илья Алексеевич (RU),
Антонов Артем Викторович (RU)
Правообладатель(и):
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (RU)

Название программы для ЭВМ:
Модуль расчета установки каталитического крекинга

Реферат:
Программа предназначена для расчета реакторно-регенераторного блока процесса каталитического крекинга с заданием конфигурации, технологических параметров, параметров катализатора и модели. Программа обеспечивает выполнение следующих функций: _ расчет реакторно-регенераторного блока процесса каталитического крекинга; - расчет выхода и состава продуктов процесса каталитического крекинга; - расчет кратности циркуляции катализатора; - расчет активности катализатора.

Язык программирования: Python

Объем программы для ЭВМ: 4,72 Мб

ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Акт апробации ТОО «Павлодарский нефтехимический завод»

Акт апробации

математических моделей процессов гидроочистки и каталитического крекинга вакуумного газойля

Мы, нижеподписавшиеся представители ТОО Павлодарского нефтехимического завода и Национального исследовательского Томского политехнического университета 20.12. 2023 года составили настоящий Акт апробации **математических моделей процессов гидроочистки и каталитического крекинга вакуумного газойля** на установке КТ-1 в **научно-производственных целях**. Комплекс моделей предназначен для определения оптимальных технологических параметров процессов каталитического крекинга и гидроочистки вакуумного газойля путем расчета остаточного содержания сернистых и азотистых соединений в вакуумном газойле после гидроочистки, а также выхода и содержания непредельных углеводородных газов в продуктах лифт-реактора при изменении состава сырья процессов каталитического крекинга и гидроочистки.

Разработанные модели позволяют:

- проводить прогнозные расчеты остаточного содержания сернистых и азотистых соединений в вакуумном газойле после гидроочистки с учетом состава перерабатываемого сырья и технологических условий;
- проводить прогнозные расчеты выхода и состава продуктов каталитического крекинга вакуумного газойля при изменении параметров технологического режима (кратность циркуляции катализатора, температура и расход потоков сырья и шлама, температура процесса) и состава сырья;
- рассчитывать оптимальные режимные параметры работы установки гидроочистки и каталитического крекинга в зависимости от состава перерабатываемого сырья;
- рассчитывать показатели работы системы лифт-реактор-регенератор.

Использование математических моделей процессов гидроочистки и каталитического крекинга вакуумного газойля позволяет повысить ресурсоэффективность технологий гидроочистки и каталитического крекинга вакуумного газойля путем определения оптимальных режимов эксплуатации оборудования с учетом состава перерабатываемого сырья.

От ТОО
«Павлодарский нефтехимический завод»

Начальник производства
глубокой переработки нефти

Мухамедиев А.О.

От ТПУ

Ивашкина Е.Н.

Назарова Г.Ю.

Аркенова С.Б.

Калиев Т.А.

Антонов А.В.