

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт природных ресурсов  
Направление подготовки 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии  
Кафедра Химической технологии топлива и химической кибернетики

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Тема работы	
<b>Разработка математической модели реактора каталитического крекинга</b>	
УДК 66.011	

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ41	Киселёва Светлана Владимировна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Ивашкина Елена Николаевна	Доктор технических наук		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Креницына Зоя Васильевна	Кандидат технических наук		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Чулков Николай Александрович	Кандидат технических наук		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ХТТ	Юрьев Егор Михайлович	Кандидат технических наук		

Томск – 2016 г.

## ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Применять базовые математические, естественнонаучные, социально-экономические и специальные знания в профессиональной деятельности
P2	Применять знания в области энерго-и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии для решения производственных задач
P3	Ставить и решать задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии.
P4	Проектировать и использовать энерго-и ресурсосберегающее оборудование химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области энерго-и ресурсосберегающих процессов химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
P6	Осваивать и эксплуатировать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.
<i>Общекультурные компетенции</i>	
P7	Демонстрировать знания социальных, этических и культурных аспектов профессиональной деятельности.
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.
P9	Владеть иностранным языком на уровне, позволяющем разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.
P10	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт природных ресурсов  
Направление подготовки 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии  
Кафедра Химической технологии топлива и химической кибернетики

УТВЕРЖДАЮ:  
Зав. кафедрой

\_\_\_\_\_  
(Подпись)      (Дата)      (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ  
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

магистерской диссертации
--------------------------

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ41	Киселёвой Светлане Владимировне

Тема работы:

<b>Разработка математической модели реактора каталитического крекинга</b>	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	1632/с от 29.02.2016

Срок сдачи студентом выполненной работы:

	26 мая 2016 г.
--	----------------

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<b>Исходные данные к работе</b>	
<i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	Объект исследования – установка каталитического крекинга в составе комбинированной установки глубокой переработки мазута КТ-1/1. Сырьем установки является вакуумный дистиллят, производительность установки составляет 2,0 млн.т/год; Режим работы – непрерывный Установка КТ-1/1 предназначена для производства компонентов бензина и дизельного топлива, жирного газа, являющегося сырьем для нефтехимии, легкого и тяжелого газойлей, а так же кокса.

<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Обзор литературы       <ol style="list-style-type: none"> <li>1.1 Современные технологии процесса каталитического крекинга</li> <li>1.2 Опыт моделирования процесса каталитического крекинга. Подходы к формализации схем превращений углеводородов</li> </ol> </li> <li>2. Объект и методы исследования       <ol style="list-style-type: none"> <li>2.1 Технология каталитического крекинга</li> <li>2.2 Физико-химические основы процесса каталитического крекинга           <ol style="list-style-type: none"> <li>2.2.1 Химизм процесса каталитического крекинга</li> <li>2.2.2 Механизм реакций каталитического крекинга</li> </ol> </li> <li>2.3 Исходные данные для исследования</li> </ol> </li> <li>3. Определение термодинамических и кинетических закономерностей процесса каталитического крекинга       <ol style="list-style-type: none"> <li>3.1 Термодинамический анализ реакций процесса каталитического крекинга</li> <li>3.2 Построение формализованной схемы превращения углеводородов в процессе каталитического крекинга</li> <li>3.3 Разработка кинетической модели процесса каталитического крекинга.</li> <li>3.4 Составление уравнений теплового баланса реактора каталитического крекинга</li> <li>3.5 Обоснование гидродинамического режима работы реактора</li> <li>3.6 Разработка модели реактора каталитического крекинга и её программная реализация</li> <li>3.7 Разработка модели колонны разделения продуктов каталитического крекинга в HYSYS</li> <li>3.8 Проверка разработанной модели реактора и колонны разделения на адекватность</li> <li>3.9 Оценка влияния технологических параметров на выход продуктов процесса каталитического крекинга</li> <li>3.10 Прогнозирование выхода продуктов каталитического крекинга с учетом состава перерабатываемого сырья</li> </ol> </li> <li>4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</li> <li>5. Социальная ответственность</li> </ol> <p>Заключение Список публикаций Список используемых источников</p>
<p><b>Перечень графического материала</b></p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>Технологическая схема процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята</p>

**Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы***(с указанием разделов)*

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Креницына Зоя Васильевна, к.т.н., доцент
Социальная ответственность	Чулков Николай Александрович, к.т.н., доцент
<b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b>	
1.1 Современные технологии процесса каталитического крекинга	
1.2 Опыт моделирования процесса каталитического крекинга. Подходы к формализации схем превращений углеводов	

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

14.03.2016 г.

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Ивашкина Елена Николаевна	Доктор технических наук		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ41	Киселёва Светлана Владимировна		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 130 страниц, 32 рисунка, 35 таблиц, 59 источников, 4 приложения.

Ключевые слова: каталитический крекинг, математическое моделирование, бензиновая фракция, ректификация.

Объектом исследования является установка каталитического крекинга С-200, входящая в состав комбинированной установки глубокой переработки мазута КТ-1/1.

Цель работы – определение оптимального технологического режима работы лифт-реактора для получения максимального выхода бензиновой фракции при переработке вакуумного дистиллята на установке каталитического крекинга с учетом состава перерабатываемого сырья.

В результате проведенных исследований разработана модель реактора каталитического крекинга, в основу которой положены химические закономерности протекания реакций каталитического крекинга на цеолитсодержащем катализаторе и гидродинамический режим работы реактора, а так же разработана модель колонны разделения продуктов каталитического крекинга. Проведенные на разработанной модели реактора расчеты позволили спрогнозировать выход продуктов крекинга в зависимости от состава перерабатываемого сырья и технологического режима работы реактора каталитического крекинга и позволили рекомендовать технологические режимы для увеличения выхода бензиновой фракции в зависимости от состава перерабатываемого сырья.

Степень внедрения: разработанная математическая модель реактора в дальнейшем будет апробирована на промышленных данных нефтеперерабатывающего завода Западной Сибири.

Экономическая значимость работы заключается в возможности прогнозирования выхода светлых фракций в технологии глубокой переработки нефтяного сырья с применением разработанной модели в зависимости от состава сырья и технологических параметров процесса, а так же в возможности оптимизации процесса путем корректировки технологического режима.

## **Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки**

### ***Нормативные ссылки***

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

1. ГОСТ 12.1.005-88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
2. Инструкция по устройству молниезащиты зданий, сооружений и промышленных коммуникаций СО 153-34.21.122-2003.
3. Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок; приказ Минтруда России от 24.07.2013 N 328н, зарегистрировано в Минюсте России 12.12.2013 N 30593
4. СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений
5. Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ «О специальной оценке условий труда»
6. Федеральный закон от 22.07.2008 N 123-ФЗ (ред. от 13.07.2015) "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности"
7. Федеральный закон от 21.07.1997 N 116-ФЗ (ред. от 13.07.2015) "О промышленной безопасности опасных производственных объектов"
8. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки: санитарные нормы СН 2.2.4/2.1.8.562-96 утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России 31 октября 1996 г. № 36. Москва.

### ***Сокращения***

ФСС – каталитический крекинг в псевдооживленном слое катализатора;

КК – каталитический крекинг;

ОЧ ИМ – октановое число по исследовательскому методу;

ОЧ ММ – октановое число по моторному методу;

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;

УВ – углеводороды

## Оглавление

Введение.....	10
1. Обзор литературы .....	13
1.1 Современные технологии процесса каталитического крекинга .....	14
1.2 Опыт моделирования процесса каталитического крекинга. Подходы к формализации схем превращений углеводородов.....	18
2 Объект и методы исследования .....	27
2.1 Технология каталитического крекинга .....	27
2.2 Физико-химические основы процесса каталитического крекинга .....	29
2.2.1 Химизм процесса каталитического крекинга .....	29
2.2.2 Механизм реакций каталитического крекинга.....	30
2.3 Исходные данные для исследования .....	32
3 Определение термодинамических и кинетических закономерностей процесса каталитического крекинга .....	34
3.1 Термодинамический анализ реакций процесса каталитического крекинга .....	35
3.2 Построение формализованной схемы превращения углеводородов в процессе каталитического крекинга .....	37
3.3 Разработка кинетической модели процесса каталитического крекинга .....	39
3.4 Составление уравнений теплового баланса реактора каталитического крекинга .....	41
3.5 Обоснование гидродинамического режима работы реактора.....	42
3.6 Разработка модели реактора каталитического крекинга и её программная реализация .....	50
3.7 Разработка модели колонны разделения продуктов каталитического крекинга в HYSYS .....	51
3.8 Проверка разработанной модели реактора и колонны разделения на адекватность .....	54
3.9 Оценка влияния технологических параметров на выход продуктов процесса каталитического крекинга .....	55
3.10 Прогнозирование выхода продуктов каталитического крекинга с учетом состава перерабатываемого сырья .....	69
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение .....	72
4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	73
4.2 Инициация проекта .....	78
4.3 Планирование научно-исследовательских работ .....	80
4.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ).....	83
4.5 Организационная структура проекта .....	87
4.6 Оценка сравнительной эффективности исследования.....	87
5 Раздел «Социальная ответственность» .....	90

5.1	Характеристика опасностей производства .....	91
5.2	Методы и средства защиты работающих от производственных опасностей .....	95
5.3	Методы и средства контроля за содержанием взрывоопасных и токсичных веществ в воздухе рабочей зоны.....	97
5.4	Защита в чрезвычайных ситуациях .....	97
5.5	Нормы и требования, ограничивающие воздействие процессов производства и выпускаемой продукции на окружающую среду .....	98
	Заключение .....	100
	Список публикаций.....	102
	Список используемых источников .....	105
	Приложение А .....	111
	Приложение Б_Схемы некоторых установок каталитического крекинга: (а) каскадная установка UOP ; (b) модель IV; (с) Еххон установка на флюидизированном катализаторе; (d) R2R установка (Монтгомери).....	125
	Приложение В_Календарный план-график проведения НИОКР по теме .....	126
	Приложение Г_Характеристика токсических, пожаро- и взрывоопасных свойств сырья, полупродуктов, готовой продукции и отходов производства .....	128

## **Введение**

Ввиду увеличения потребления бензина и дизельного топлива, а также роста доли добычи и переработки тяжелой нефти, нефтеперерабатывающая промышленность характеризуется направленностью на увеличение мощностей деструктивных и облагораживающих процессов, увеличения производства светлых нефтепродуктов и снижения производства топочного мазута. При этом одним из наиболее развивающихся вторичных деструктивных каталитических процессов нефтеперерабатывающей промышленности России является каталитический крекинг.

В настоящее время на НПЗ России осуществляется модернизация установок вторичной переработки, предполагающая значительное повышение глубины переработки и качества производимых нефтепродуктов (все моторные топлива будут соответствовать европейскому экологическому классу Евро-5).

Вместе с тем необходимо повышать эффективность процессов глубокой переработки нефти в части увеличения выхода бензина крекинга и улучшения его качества.

Оптимизация действующих установок производства светлых нефтепродуктов из тяжелых нефтяных фракций, их адаптация к изменяющемуся сырью, а также отработка технологических режимов на вновь вводимых технологических объектах наиболее эффективна с применением стратегии системного анализа, в частности методов математического и кинетико-термодинамического моделирования.

Целью данной работы является определение оптимального технологического режима для получения максимального выхода бензиновой фракции при переработке вакуумного дистиллята на установке каталитического крекинга с учетом состава перерабатываемого сырья.

Для достижения поставленной цели необходимо решить задачи:

1. Установить термодинамические закономерности процесса каталитического крекинга с применением квантово-химических методов.

2. Составить формализованную схему превращений углеводородов в процессе КК с учетом их реакционной способности на основании результатов термодинамического анализа.
3. Разработать кинетическую модель процесса КК, установить кинетические параметры реакций процесса каталитического крекинга в ходе решения обратной кинетической задачи.
4. Установить и обосновать гидродинамический режим работы реактора.
5. Составить уравнения материального и теплового баланса реактора КК.
6. Разработать модель реактора КК, которая включает в себя кинетическую составляющую и уравнение теплового баланса, выполнить программную реализацию разработанной модели.
7. Разработать компьютерную модель колонны разделения продуктов каталитического крекинга в HYSYS.
8. Проверить разработанные модели реактора и колонны разделения на адекватность промышленным данным.
9. Оценить влияние технологических параметров на выход продуктов процесса каталитического крекинга.
10. Спрогнозировать выход продуктов каталитического крекинга с учетом режимов работы реактора и колонны ректификации.

Научная новизна данной работы заключается в установлении уровня формализации механизма превращения углеводородов в процессе каталитического крекинга, обеспечивающего универсальность и адекватность математического описания промышленного лифт-реактора каталитического крекинга в широком интервале изменения технологических условий.

Результаты научного исследования могут быть использованы для повышения ресурсоэффективности установки каталитического крекинга, а именно прогнозирования выхода светлых фракций в технологии каталитического крекинга, а также определения оптимального режима работы реактора для достижения максимального выхода бензиновой фракции.

Научная работа отмечена Дипломом I степени на Всероссийском

конференции-конкурсе студентов выпускного курса и Дипломом II степени на Международном форуме-конкурсе молодых ученых «Проблемы недропользования».

В рамках проведенных исследований было получено два свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ:

- №2015661356 "Кинетическая модель процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята". Зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 26 октября 2015 г.
- №2014661321 "Расчет показателей процесса каталитического крекинга вакуумного газойля". Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 28 октября 2014г.

## 1. Обзор литературы

Каталитический крекинг (КК) является одним из основных процессов нефтеперерабатывающей промышленности, позволяющих получать большую часть бензина в мире. Установки каталитического крекинга находятся в эксплуатации более чем на 300 из 646 нефтеперерабатывающих заводах, по состоянию на начало 2014 г. Важно отметить, что КК не единственный процесс глубокой переработки нефтяного сырья на НПЗ, широкое применение получил процесс гидрокрекинга. На рисунке 1.1 представлены доли процессов переработки нефти на нефтеперерабатывающих заводах (на начало 2014 года), выраженные как число баррелей сырой нефти, перерабатываемых за один день, а также количество нефтеперерабатывающих заводов, использующих несколько установок глубокой переработки нефти, причем некоторые заводы даже имеют более одной единицы установок КК. Помимо производства бензина, блок КК также является крупным производителем пропилена и, в меньшей степени, сырья для нефтехимических процессов [1, 2].

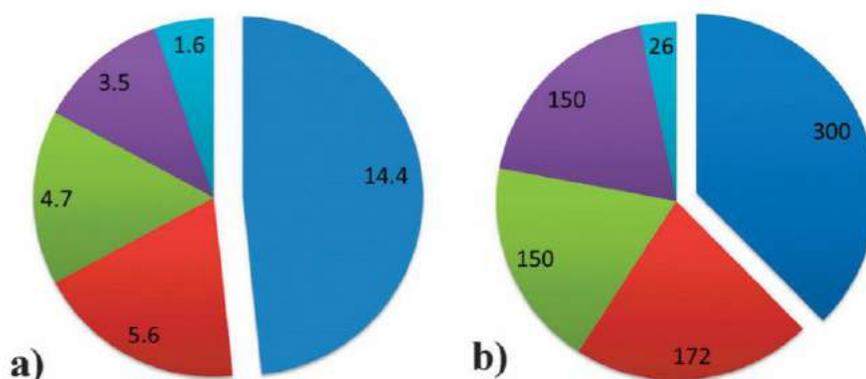


Рисунок 1.1 - (а) Установочные мощности для установок основных процессов на нефтеперерабатывающих заводах по всему миру, в млн баррелей в сутки. (б) количество нефтеперерабатывающих заводов, имеющих установки глубокой переработки нефти. Данные по состоянию на 2013 год.

*Цветовое обозначение: каталитический крекинг: синий; гидрокрекинг: красный; замедленное коксование: зеленый; термические процессы: фиолетовый; и гидроочистка мазута: голубой.*

## 1.1 Современные технологии процесса каталитического крекинга

Развитие КК началось в 1930-х годах после того как было обнаружено, что мелкодисперсные твердые частицы могут перемещаться подобно жидкостям при определенных условиях. Такие мелкие частицы имеют преимущества в теплопередаче и массообмене по сравнению с крупными гранулами катализатора, используемыми в других процессах. Для КК жидкая фаза, казалось, была очень выгодна также с точки зрения очень быстрого протекания процесса теплопередачи из-за сильного эндотермического эффекта реакций крекинга и сильного экзотермического эффекта в регенерации сжиганием кокса.

С тех пор как первая установка КК была введена в эксплуатацию в 1942 году, конструкционные особенности установки были значительно улучшены. Почти все компоненты установки КК были изменены, для повышения её производительности. Первая установка, введенная в эксплуатацию, была разработана компанией Standard Oil Development Co. (SOD) (в настоящее время она называется ExxonMobil). Эта установка состояла из нескольких небольших аппаратов и имела восходящий поток катализатора как в реакторе так в регенераторе. Регенератор работал при низком давлении с использованием внешних циклонов. В 1947 году компания UOP построила первую установку, которая использовала очищенный отработанный катализатор: каскадная установка КК (Приложение Б, а) с улучшенным регенератором меньшего размера, где регенерированный катализатор поднимался в реактор КК подачей пара и отработанный катализатор под действием силы тяжести самотеком поступал в регенератор [3].

В 1951 году М. В. Келлог ввел объединенный блок реактора и регенератора с псевдооживленным слоем катализатора, который состоял из низко расположенного регенератора и высоко расположенного реактора с внутренним стриппером. В этой модели поток катализатора проходил через внутренние вертикальные прямые трубы, напорную трубу, стояк катализаторопровода и контролировался проходным краном.

Другая разновидность установки КК называется модель IV, она произведена компанией SOD в 1952 году. Эта установка (Приложение Б, b) представлена меньшими по размеру аппаратами, расположенными близко друг к другу и работающими при более высоких давлениях и внутренних скоростях. Управление потоком катализатора происходит за счет изменений разности давлений между реактором и регенератором (U-образный изгиб катализаторопровода) и за счет изменения в подачи воздуха на входе отработанного катализатора в регенератор.

Установка КК с лифт-реактором была впервые предложена компанией Shell в 1957 году и была окончательно утверждена в 1960-х при введении цеолитных катализаторов крекинга с высокой активностью. С тех пор все новые установки КК содержат в конструкции лифт реактор [3].

Улучшение катализаторов КК (например, посредством добавления промоторов сгорания) послужило дальнейшему развитию процесса регенерации в КК, что сделало возможным снижение кокса на восстановленном катализаторе до  $<0.1\%$  мас. Объединенный блок Келлога с двумя стадиями регенерации в одинаковых аппаратах появился в 1973 году. В 1978 году компания UOP представила установку с расположенными близко друг к другу аппаратами и с высокоэффективным регенератором. Эта система регенерации была разработана для работы в псевдооживленном слое в камере сгорания и лифт-реакторе малого диаметра, которые выпускают катализатор и газообразные продукты сгорания в отдельные аппараты. В 1979 компания Еххон ввела установку КК на флюидизированном катализаторе (Приложение Б, с), в которой аппараты так же были расположены близко друг к другу, но установка включала высокорасположенный стриппер, разгрузочный подъемник катализатора и регенератор, расположенный на более низком уровне.

В 1980-х годах растущая потребность переработки тяжелого сырья принесла новые разработки в существующих конструкциях установок КК. В 1981 году компания Total Petroleum USA разработала установку КК (установка R2R, теперь лицензируемая Axens/IFP и Stone & Webster), представленную близко-

расположенными аппаратами с двухэтапной системой регенерации без охлаждения катализатора, которая происходит в двух отдельных аппаратах и лифт-реакторе с системой впрыска подачи сырья и внутренней выходной системой разделения (Приложение Б, d). Дальнейшее развитие продолжилось с усовершенствованием конструкций установок с упором на переработку остатков атмосферной перегонки, предложенной компанией UOP (переработка нефтяных остатков) и Petrobras (Petrobras расширенная переработка) [4-6]. Эта последняя технология включает в себя набор фирменных разработок, а именно, замкнутая система циклонов PASS и Ultramist (оптимизированная система впрыска сырья, в сочетании с улучшением лифт-реактора) и оптимизации механической конструкции оборудования [7-9].

Основными разработчиками современных технологий каталитического крекинга являются зарубежные компании (таблица 1.1), но опыт ОАО «ТАИФ-НК» в Нижнекамске показывает, что в России существуют современные конкурентоспособные технологии каталитического крекинга. На данном предприятии был построен блок каталитического крекинга с гидроочисткой бензина с мощностью переработки вакуумного дистиллята 880 тыс.т/год, разработанный ВНИПНефть АО и ВНИИНП АО совместно с ГрозНИИ. Установка показала высокую эффективность и имеет потенциал по увеличению пропускной способности до 1 млн.т/год после модернизации.

В таблице 1.1 представлены основные компании-разработчики современных технологий каталитического крекинга [10].

Таблица 1.1 – Основные разработчики современных технологий каталитического крекинга

Разработчик	Название процесса, характерные признаки
UOP LLC (в сотрудничестве с BARCO)	MSSC (Каталитический крекинг миллисекундный, более 6 установок)
	FCC (Каталитический крекинг в псевдооживленном слое)
	RFCC (Каталитический крекинг мазута в псевдооживленном слое)

Продолжение таблицы 1.1

	PETROFCC (Каталитический крекинг в псевдоожигенном слое направленный на получение сырья для нефтехимии)
ABB Lummus Global Inc	FCC (более 13 установок)
Kellog Brown & Root, Inc.	FCC более 120 установок)
Shell Global Solution International B.V.	FCC (более 30 новых и более 25 модернизированных установок)
Stone & Webster Inc., Shaw Group	FCC (более 26 новых и более 100 модернизированных установок)
	DCC (Глубокий каталитический крекинг более 6 установок)
	Каталитический крекинг мазута в псевдоожигенном слое

Несмотря на быстрые темпы и существенное развитие технологии каталитического крекинга существуют различные направления модернизации промышленных установок:

1) разработка новых катализаторов с целью увеличения выхода продуктов лучшего качества (с более высоким октановым числом бензина, низким содержанием серы и т.д.);

2) реконструкция секции реактора с целью повышения выхода и качества продукции, а именно ввод системы быстрого разделения, реактора с очень малым временем контакта (SCT, MSCC и т.д.), высокопроизводительные устройства подачи сырья;

3) улучшение процесса регенерации (различные конструкции регенераторов для непрерывной регенерации и минимальной дезактивации катализатора, катализаторы с промоторами дожигания СО катализаторов, а так же специальные добавки для регенерации);

4) оптимизация энергетического баланса установки;

5) использование специально направленных процессов каталитического крекинга, таких как КК для производства легких олефинов (DCC) или для переработки тяжелого нефтяного сырья (R2R, НОС, RСС и т.д.);

б) усовершенствование условий и разработка промоторов для регенерации с целью сокращения выбросов с дымовыми газами, образующимися при регенерации.

Модернизация российских НПЗ на основе каталитического крекинга с максимальным применением отечественных технологий позволит увеличить производство топлив высокого качества в кратчайшие сроки при относительно низких капитальных затратах [10].

## **1.2 Опыт моделирования процесса каталитического крекинга. Подходы к формализации схем превращений углеводородов**

В технологии каталитического крекинга на поверхности катализатора протекает множество химических реакций, основными из которых являются крекинг парафинов и нафтенов, деалкилирование ароматических углеводородов и нафтенов. Помимо целевых реакций, в условиях КК протекает ряд побочных реакций катализируемых кислотой, таких как изомеризация, алкилирование, перенос водорода, а также конденсация. Рассматривая в общем, присутствие тысячи разновидностей реагирующих веществ (и в сырье, и в продуктах), создает потребность в обширных аналитических ресурсах, доступных на производственных объектах, и вычислительных затрат, необходимых при оценке параметров и при моделировании, затрудняющих развитие подробных и точных кинетических моделей для коммерческих реакций КК. Типичный подход для преодоления этих ограничений это группировка различных молекул в соответствии с их температурой кипения и/или по молекулярным характеристикам (парафины, олефины, нафтены и ароматические углеводороды (УВ)).

Одной из первых кинетических моделей КК стала четырехкомпонентная модель, предложенная Викманом, которая сосредоточена в основном на превращении сырья в бензин, как основной продукт. Компонентами этой модели являлись: сырье, бензин, газообразные продукты и кокс.

В 1995 году Питаулт предложил свою четырехкомпонентную модель. В этой модели для описания сложной газообразной смеси продуктов КК было выбрано небольшое количество компонентов [11].

Другие кинетические модели, еще более детальные, вероятно, имеют более широкий диапазон молекулярных масс, за исключением моделирования очень тяжелого сырья. Диапазон молярных масс определяет силу обратной реакции в потоке. Кинетическая модель Питаулта, несмотря на простой вид, хорошо подходит для изучения влияния обратных реакций на поток и производительность установки КК предлагаемой технологии. Кроме того, модель легко реализовать [12].

Влияние констант скоростей и энергии активации на сырье является известным ограничением четырехкомпонентной модели, это необходимо учитывать при обработке результатов. Схематическое представление модели Питаулта и соавт. (1995), представляющей различные реакции между компонентами, приведено на рис. 1.2 [13].



Рисунок 1.2 – Схематическое представление четырехкомпонентной модели КК Питаулта и соавт.(1995)

В лифт-реакторе КК протекает большое количество реакций с образованием низкомолекулярных компонентов из высокомолекулярных углеводородов. Изменение числа молей приводит к значительному изменению объемного

расхода по высоте лифт-реактора. Таким образом, включение кинетики КК в моделирование изменения объема по высоте реактора важно для того, чтобы адекватно предсказать гидродинамику процесса. В статье [14] описана шестикомпонентная кинетическая модель процесса, которая описывает реакции с участием вакуумного газойля, бензина, легких газообразных продуктов КК, в том числе  $C_3H_6$  и  $C_2H_4$  и двух разновидностей коксогенных структур (КГС1 и КГС2). Кинетическая модель представлена в виде схемы превращений, как показано на рис.1.3 [15].

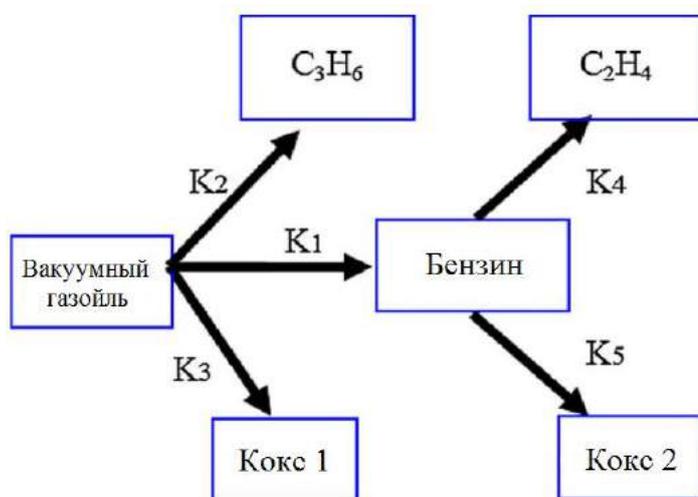


Рисунок 1.3 – Шестикомпонентная схема превращений

Скорость расходования реагента  $j$  может быть представлена как [14]:

$$-r_j = K_j \eta C_j^n \quad (1.1)$$

Значение  $n$ , как предполагается, 2 для газойля крекинга и 1 для бензина крекинга до  $C_2H_4$  и Кокса 2 в формуле (1.1) могут быть использованы для формулирования скорости образования индивидуальных компонентов ячейки расчетной области. Зависимость температуры от кинетических параметров (константа скорости  $K$  в уравнении (1.1)) описана уравнением Аррениуса:

$$K_j = K_{j0} \exp\left(\frac{-E}{RT_i}\right) \quad (1.2)$$

Величина  $\eta$  в уравнении (1.1) характеризует степень использования зерна катализатора. Дезактивация катализатора вызвана образованием кокса, кото-

рый в свою очередь является побочным продуктом реакций КК и отлагается на частицах катализатора, отложение кокса зависит от времени контакта и от температуры в реакторе КК [14]:

$$\eta = \exp(-\beta t_c) \quad (1.3)$$

$$\beta = \beta_0 \exp\left(\frac{-E}{RT_i}\right) \quad (1.4)$$

Распределение частиц катализатора по времени пребывания в реакционной зоне лифт-реактора является серьезной проблемой процесса КК. В действительности, чем меньше время пребывания твердой фазы в реакторе, тем выше селективность крекинга каталитической реакции, что приводит к меньшему коксообразованию и меньшему образованию газа, который нежелателен в данном процессе. Распределение времени пребывания твердой фазы,  $E(t_i)$ , связано с концентрацией индикатора,  $C_i$ , в каждом  $i$ -ом образце  $I$  вдоль периода выборки [16]. В этом моделировании, ступенчатое изменение концентрации индикатора на входе реактора происходит резко от 0 до  $C_0$ . Концентрация индикатора на выходе вычисляется и делится на концентрацию  $C_0$ , чтобы получить безразмерную кривую  $F(t)$  в диапазоне 0-1, как указано ниже:

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0} \quad (1.5)$$

Тогда значение времени контакта может быть рассчитано по формуле

$$(1.6) [15]:$$

$$t_c = \int_0^{\infty} tE(t)dt = \int_0^1 t dF(t) = \int_0^{\infty} (1 - F(t))dt \quad (1.6).$$

Для светлых фракций УВ КК на катализаторе Fe/HZSM-5 была разработана другая шестикомпонентная модель. Формализованная схема превращений, представленная на рис. 1.4 описывает превращение светлых фракций УВ.

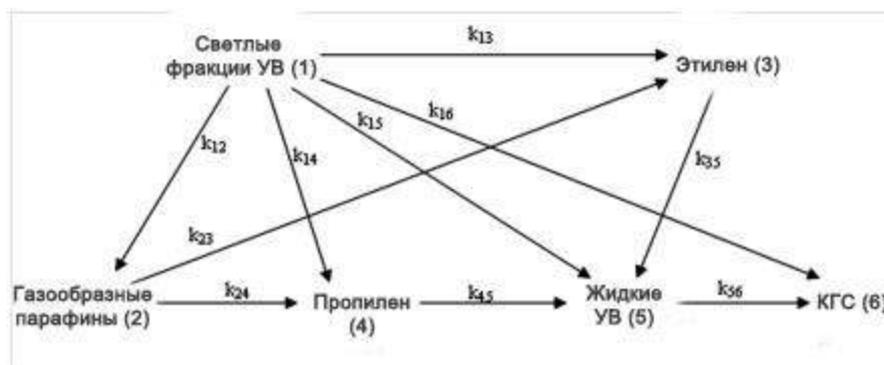


Рисунок 1.4 – Схема превращений шестикомпонентной модели

Чем больше компонентов включает в себя модель, тем больше кинетических параметров необходимо определить и, соответственно, потребуется больше экспериментальных данных. Светлые фракции УВ состоят из неароматических (парафиновые УВ, нафтены) и ароматических УВ. В процессе КК неароматические УВ могут легко превратиться в парафиновые УВ. Ароматические УВ не могут крекироваться с образованием газообразных продуктов, т.к. реакции дециклизации ароматических УВ не протекают в рабочих условиях КК тяжелого сырья [17]. Жидкие углеводороды являются продуктами полимеризации, ароматизации, и конденсации. Поскольку температура реакции КК очень высока, некоторые газообразные продукты с высокой молекулярной массой могут подвергаться реакциям вторичного крекинга. Кроме того, олефины могут превращаться в жидкие УВ путем реакций полимеризации и ароматизации. Таким образом, сырье рассматривалось как один компонент. Вследствие того, что целевыми продуктами КК светлых фракций УВ являются легкие олефины, включая этилен ( $C_2H_4$ ) и пропилен ( $C_3H_6$ ), их рассмотрели как два отдельных компонента. Так, изменение выхода этилена и пропилена может быть спрогнозировано отдельно. Помимо легких олефинов образуется большой объем газообразных побочных продуктов, таких как водород, метан, этан, пропан, бутан, и т.д. Эти газообразные побочные продукты могут быть представлены, как один компонент. Жидкие углеводороды – побочный продукт КК, они являются продуктом полимеризации, ароматизации и конденсации. Хотя этилен и пропилен являются целевыми продуктами, они также участвуют в формировании побоч-

ных продуктов. При увеличении времени контакта и объемной скорости подачи сырья вероятность образования побочных продуктов возрастает. Это связано с тем, что на реакции уделяется больше времени и концентрация реагентов увеличивается. Следовательно, в данной модели учтена реакция между этиленом, пропиленом и жидкими УВ. Кокс рассматривали как один компонент, несмотря на его низкий выход, т.к. прогнозирование выхода кокса очень важно при описании процесса КК. Преимущество этой модели в том, что предложенная модель может предсказать выход целевых продуктов (этилена и пропилена). Для описания сложного КК используется только десять констант скоростей, и это также является преимуществом [18].

В работе [19] представлена новая сложная схема превращений с девятью компонентами, учитывающая реакции ароматизации бензина КК. В этой схеме превращений реакции ароматизации впервые скомпонованы в н-парафины, изоолефины, олефины, ароматические УВ, КГС,  $C_4^-$ ,  $C_4^0$ ,  $C_{2-3}^-$  и  $H_2 + C_{1-3}^0$ . Были рассмотрены три основных типа реакций между этими компонентами в схеме превращений реакций ароматизации, например, дегидрирование и циклизации парафинов, изомеризации парафинов и крекинг низкомолекулярных УВ. С целью упрощения, менее важные реакции были исключены из схемы превращений. Девятикомпонентная модель КК бензинов представлена на рис.1.5 [19].

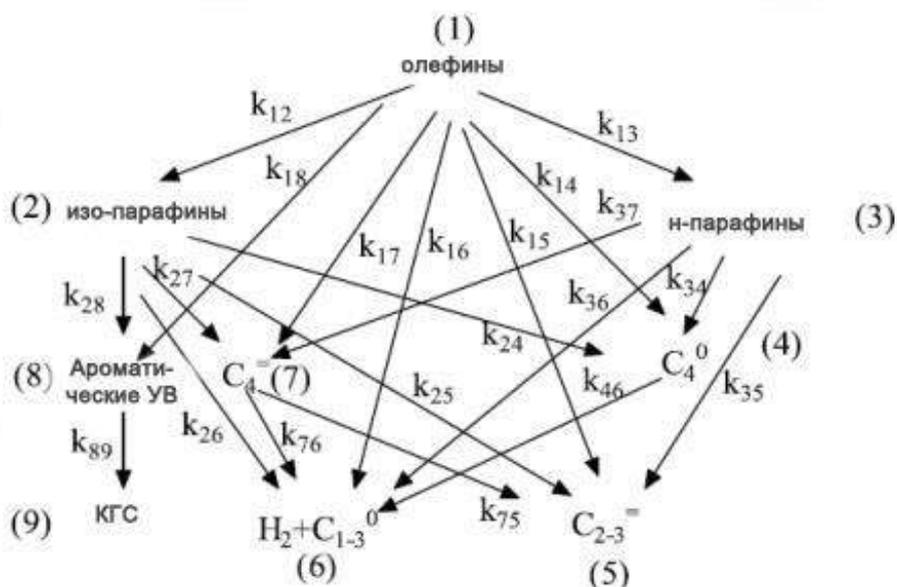


Рисунок 1.5 – Девятикомпонентная модель КК бензинов

Одиннадцатикомпонентная модель представлена на рисунке 1.6. Плотность, теплоемкость, вязкость, теплопроводность и теплота образования активных форм, используемые в данном исследовании были взяты из Няк и др. (2005). Значения молекулярной массы веществ были даны Путаултом и соавт. (1994). Так как модель с десятью компонентами содержит одну единственную группу, описывающую и кокс, и легкие УВ газы, их характеристики были определены как средневзвешенное этих разновидностей. Другими работами подтверждено содержание кокса 30% и 70% легкого УВ газа. Это соотношение рассматривают в работе [20] для определения молярной массы С-группы. Молекулярная масса сухого газа была принята из работы Пейксото и Медейрас (2001), а свойства катализатора, используемые в этом исследовании, являются аналогичными представленными в работе Лопеса и др. (2011) [20].

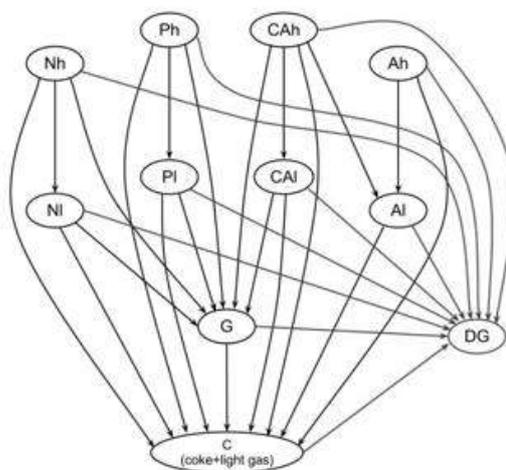


Рисунок 1.6 – Одиннадцатикомпонентная кинетическая модель

14-компонентная кинетическая модель [21], используемая для описания реакций КК представлена на рис. 1.7 (обозначение всех компонентов и их температуры кипения представлены в таблице 1.2 [22]).

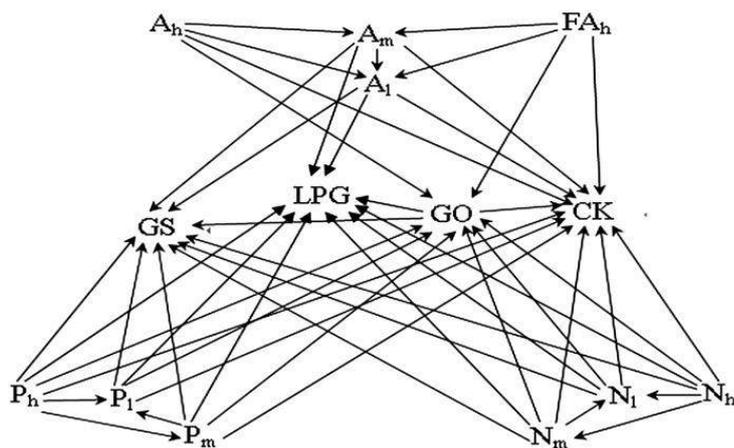


Рисунок 1.7 – 14-компонентная схема превращений КК

Таблица 1.2 – Температуры кипения УВ 14- компонентной модели

Обозначение	Компонент	Температуры кипения
Ph	Высокомолекулярные парафины	500 °С+
Pm	Среднемолекулярные парафины	350–500 °С
P1	Низкомолекулярные парафины	221–350 °С
Nh	Высокомолекулярные нафтены	500 °С+
Nm	Среднемолекулярные нафтены	350–500 °С
N1	Низкомолекулярные нафтены	221–350 °С
FAh	Высокомолекулярные ароматические УВ в смолах и асфальтенах	500 °С+
Ah	Высокомолекулярные ароматические УВ, за исключением FAh	500°С+
Am	Среднемолекулярные ароматические УВ	350–500 °С
A1	Низкомолекулярные ароматические УВ	221–350 °С
GO	Бензин	C5-221 °С
LPG	Сжиженный нефтяной газ	C3+C4
DG	Сухой газ	C1+C2+H2
CK	Коксогенные структуры	

Таким образом, в настоящее время на отечественных предприятиях активно внедряются процессы глубокой переработки нефтяного сырья, в особенности каталитический крекинг и гидрокрекинг. На основании литературного обзора можно сделать вывод об актуальности быстро развивающейся технологии каталитического крекинга в мире, позволяющей производить ценные светлые фракции и газы из тяжелого нефтяного сырья. При этом конструкционные особенности промышленных установок каталитического крекинга существенно отличаются и определяют производительность установки, качество и состав

продуктов, наряду с технологическим режимом и типом применяемых катализаторов крекинга [23-28].

На сегодняшний день на НПЗ России осуществляется модернизация установок КК, предполагающая увеличение глубины переработки нефтяного сырья и повышения выхода высокооктанового компонента бензина. Оптимизация процесса КК возможна не только с усовершенствованием аппаратного оформления процесса, но и с применением метода математического моделирования.

Литературный обзор по моделированию процессов каталитического крекинга свидетельствует об актуальности разработки моделей с учетом дезактивации катализатора коксогенными соединениями [29-36]. Для процессов глубокой переработки нефти подходы к формализации схем превращений углеводородов основаны, в большинстве своем, на технологическом агрегировании по температурам кипения отдельных фракций.

## **2 Объект и методы исследования**

### **2.1 Технология каталитического крекинга**

Объектом исследования является установка каталитического крекинга вакуумного дистиллята (секция 200) в составе комбинированной установки глубокой переработки мазута КТ-1/1.

Процесс каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного дистиллята является целевым в наборе процессов установки КТ-1/1 и позволяет получать следующие продукты:

- жирный газ и нестабильный бензин (используются в качестве сырья на установке газодифракционирования и стабилизации бензина с целью получения пропан-пропиленовой, бутан-бутиленовой фракций и высокооктанового компонента автомобильного бензина);
- легкий газойль каталитического крекинга (фракция 195÷310 °С). (используется в качестве компонента дизельного топлива);
- тяжелый газойль каталитического крекинга (фракция 310÷420 °С) (используется в качестве сырья для производства технического углерода (сажи), сырья для производства кокса или в качестве компонента котельного топлива);
- фракция более 420 °С (используется в качестве компонента котельного топлива или, в смеси с тяжелым газойлем каталитического крекинга, в качестве сырья для производства кокса).

Для осуществления процесса каталитического крекинга в составе секции 200 предусмотрены следующие блоки:

- реакторный блок;
- блок ректификации;
- блок очистки технологического конденсата.

На установке каталитического крекинга используется отечественный микросферический цеолитсодержащий катализатор (цеолиты типа Y и ZSM-5) со средним диаметром частиц от 70-90 мкм. В качестве сырья каталитического крекинга на установке КТ-1/1 используют гидроочищенный вакуумный дистиллят (фракция 350-520 °С с коксуемостью не более 0,3-0,6% мас.).

Процесс реализован в лифт-реакторе в восходящем потоке газокатализаторной смеси и водяного пара. Технологическая схема процесса приведена на рисунке 2.1.

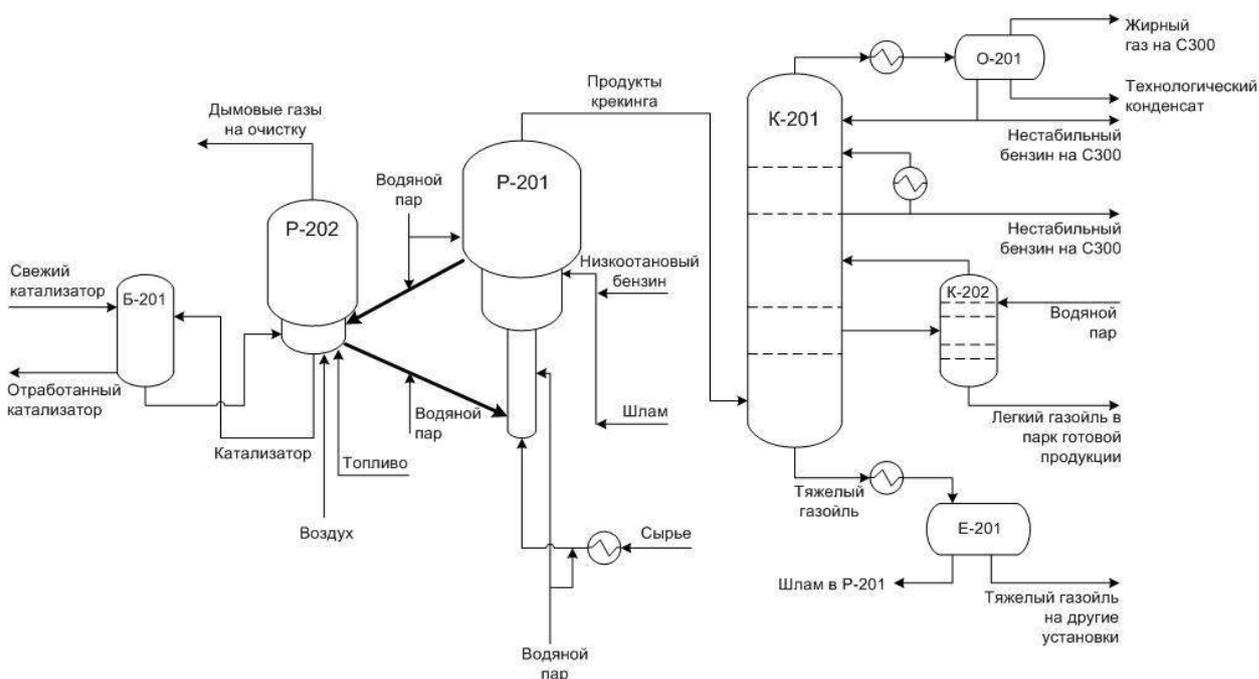


Рисунок 2.1 – Технологическая схема процесса каталитического крекинга

*Обозначения аппаратов на схеме:*

*Б-201 – бункер загрузки и выгрузки катализатора, Р-201 – лифт-реактор каталитического крекинга, Р-202 – регенератор катализатора, К-201 – ректификационная колонна, К-202 – отпарная колонна, О-201 – газоводоотделитель, Е-201 – шламоотстойник.*

При этом, тепло, выделяемое в регенераторе при сжигании кокса должно обеспечивать требуемую температуру процесса на выходе из баллистического сепаратора, корректировка температурного режима выполняется за счет оптимизации кратности циркуляции катализатора с учетом температуры катализатора после регенерации.

Высокая энергоемкость технологии обусловлена термодинамикой химических реакций крекируемого сырья, которые обладают высоким эндотермическим эффектом (суммарный тепловой эффект реакций каталитического крекинга составляет 230–290 кДж/кг сырья), и усугубляется протеканием вторичных реакций перераспределения водорода, поликонденсации.

## **2.2 Физико-химические основы процесса каталитического крекинга**

### **2.2.1 Химизм процесса каталитического крекинга**

Химические превращения крекируемого сырья осуществляются по карбений-ионному механизму посредством хемосорбции молекул УВ к поверхности катализатора, состоящего из крупнопористой матрицы из алюмосиликата и из активного компонента — цеолита.

Каждый акт хемосорбции осуществляется обменом протонов между катализатором и реактантом, причем нет принципиальной разницы между протонами, отщепляемыми из цеолита или из алюмосиликата. Процесс хемосорбции может начаться с отрыва протона на одних центрах и закончиться с возвратом протона на другие центры катализатора. Следовательно, в каталитическом химическом процессе может иметь место миграция хемосорбированных молекул по поверхности катализатора.

Крекинг может осуществляться посредством точечной или мультиплетной (особенно реакции скелетной изомеризации) хемосорбции.

Химические превращения УВ крекируемого сырья, протекающие по карбений-ионному цепному механизму на поверхности цеолитсодержащего катализатора, можно представить в целом в следующей последовательности:

1. Первичные мономолекулярные реакции крекинга и деалкилирования (распад по С–С-связи) высокомолекулярных молекул исходного сырья с образованием низкомолекулярных (н.м.) УВ в порах матрицы и цеолита типа Y:

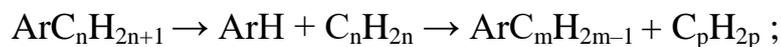
а) крекинг алканов с образованием н.м. алкана и алкена:



б) крекинг алкенов с образованием н.м. алкенов:



в) деалкилирование алкил-аренов:

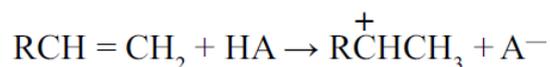


г) крекинг циклоалканов с образованием алкенов:



где  $n = m + p$ .

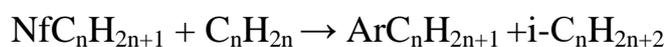
2. Вторичные бимолекулярные реакции в порах цеолита ZSM-5 с участием карбений-ионов, образующихся преимущественно присоединением протона к алкену (инициирование цепи):



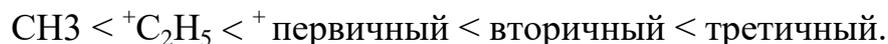
а) крекинг н.м. парафинов:



б) реакции перераспределения водорода:



Различие по реакционной способности образующихся карбокатионов обуславливает вероятные направления превращений и степени участия их в дальнейших реакциях. Установлено, что стабильность карбениевых ионов возрастает в ряду:



Третичный карбениевый ион является самым стабильным. Именно этим обусловлен высокий выход изоалканов, особенно изобутана, при КК [37].

### 2.2.2 Механизм реакций каталитического крекинга

Реакции развития цепи включают следующие наиболее характерные реакции карбениевых ионов: распад C–C-связи, перенос гидридика (H-перенос),

изомеризацию, циклизацию, дециклизацию, dealкилирование, алкилирование, полимеризацию, поликонденсацию и др.

Обрыв цепи превращений карбениевых ионов происходит возвратом протона к поверхности катализатора или отнятием электрона от центров Льюиса.

Распад C–C-связи карбений-иона является одной из наиболее важных целевых реакций, приводящих к образованию низкомолекулярных топливных фракций и C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> УВ в газах КК. Для этой реакции применимы следующие правила:

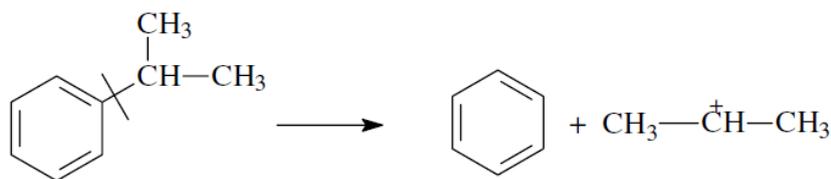
а) легче всего разрывается C–C-связь, находящаяся в β-положении по отношению к атому углерода, несущему заряд (правило — β-распада);

б) у образующихся алкенов имеется двойная связь у первого углеродного атома;

в) из нескольких возможных вариантов более вероятен β-распад карбений-иона с образованием алкена с меньшей длиной цепи;

Продукт первичного β-распада — карбений-ион может снова крекироваться до образования более стабильных карбкатионов или УВ (после отдачи протона или присоединения электрона);

г) более выгодным для алкиленов или алкилцикланов является отрыв всей алкильной группы:



Изомеризация карбениевых ионов является наряду с распадом важной целевой реакцией, повышающей товарные качества продуктов КК.

В большинстве случаев изомеризация протекает быстрее, чем крекинг, и потому часто предшествует β-распаду. Сочетание реакций изомеризации и β-распада обуславливает повышенное содержание в продуктах КК УВ изостроения.

Циклизация и дециклизация как обратимые реакции с участием карбений-ионов протекают через мультиплетную хемосорбцию или через диеновый синтез.

Циклопентаны в условиях КК более устойчивы, чем циклогексаны. Циклогексаны в этих условиях могут подвергаться дегидрированию в арены посредством H-переноса.

При наличии длинных боковых цепей в циклоалкановом карбениевом ионе возможны изомеризации боковой цепи и деалкилирование. Бициклические циклоалкановые карбениевые ионы ароматизируются в большей степени, чем моноциклические.

Алкилирование и полимеризация — реакции, противоположные крекингу, протекают по карбений-ионному механизму. При  $t$  ниже  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  они доминируют над крекингом, а при высоких  $t$  равновесие смещается в сторону деалкилирования и деполимеризации.

Конденсация аренов с образованием соединений с более высокой молекулярной массой, характерна для КК. При этом ареновый карбений-ион вступает в последовательные реакции присоединения (конденсации) к ароматическим УВ и H-переноса.

При осуществлении реакций УВ на кислотных катализаторах образуются коксогенные структуры, которые не десорбируются с поверхности катализатора. Этот материал имеет атомное отношение водорода к углероду от 0,3 до 1,0 и спектроскопические характеристики, аналогичные таковым для полициклических ароматических соединений [37].

### **2.3 Исходные данные для исследования**

Исходными данными для разработки модели реактора каталитического крекинга являются технологический режим установки каталитического крекинга, материальный баланс, экспериментальные данные по концентрациям групп углеводородов в сырьевой и продуктовой смеси. Материальный баланс уста-

новки представлен в таблице 2.1, значения основных параметров технологического режима реактора представлены в таблице 2.2, групповой состав сырья и продуктов КК представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.1 – Материальный баланс установки каталитического крекинга

Потоки	т/сут	%
<b>Приход</b>		
Вакуумный дистиллят	6513,9	100,0
<b>Расход</b>		
Расход нестабильного бензина	3856,4	58,8
Расход легкого газойля	740,5	11,4
Расход тяжелого газойля	603,3	9,26
Расход жирного газа	1064,1	16,34
Кокс	273,6	4,2

Таблица 2.2 – Параметры технологического режима реактора каталитического крекинга

Параметры процесса	Значение
Расход сырья на установку, м <sup>3</sup> /ч	378.22
Суммарный расход пара в реакционную зону лифт-реактора, кг/ч	7898.04
Суммарный расход пара в зону десорбции, кг/ч	7852.6
Температура на выходе из баллистического сепаратора, °С	521.4
Температура на входе реактор, °С	303.7
Давление, кгс/см <sup>2</sup>	1.4
Температура регенерированного катализатора, °С	690,4
Соотношение катализатор:сырье	5.56

Таблица 2.3 – Групповой состав сырья и продуктов процесса каталитического крекинга

Группы углеводородов сырья	% мас	Группы углеводородов легкого газойля	% мас
Парафины	44.95	Парафины	10.17
Нафтены	20.45	Нафтены	11.52
Ароматика	31.10	Ароматика	76.62
Смолы	3.50	Смолы	1.69
Группы углеводородов бензина	% мас	Группы углеводородов тяжелого газойля	% мас
Парафины	4.42	Парафины	12.94
Изопарафины	31.16	Нафтены	5.96
Олефины	19.13	Ароматика	73.09

Продолжение таблицы 2.3

Нафтены	10.56	Смолы	6.00
Ароматика	34.70	Асфальтены	2.00

Из значений, приведенных в таблице 2.3 следует, что сырье КК характеризуется высоким содержанием насыщенных УВ, а бензиновая фракция КК содержанием изопарафинов, олефинов и ароматических УВ.

### 3 Определение термодинамических и кинетических закономерностей процесса каталитического крекинга

Общая схема разработки математической модели процесса каталитического крекинга представлена на рисунке 3.1.

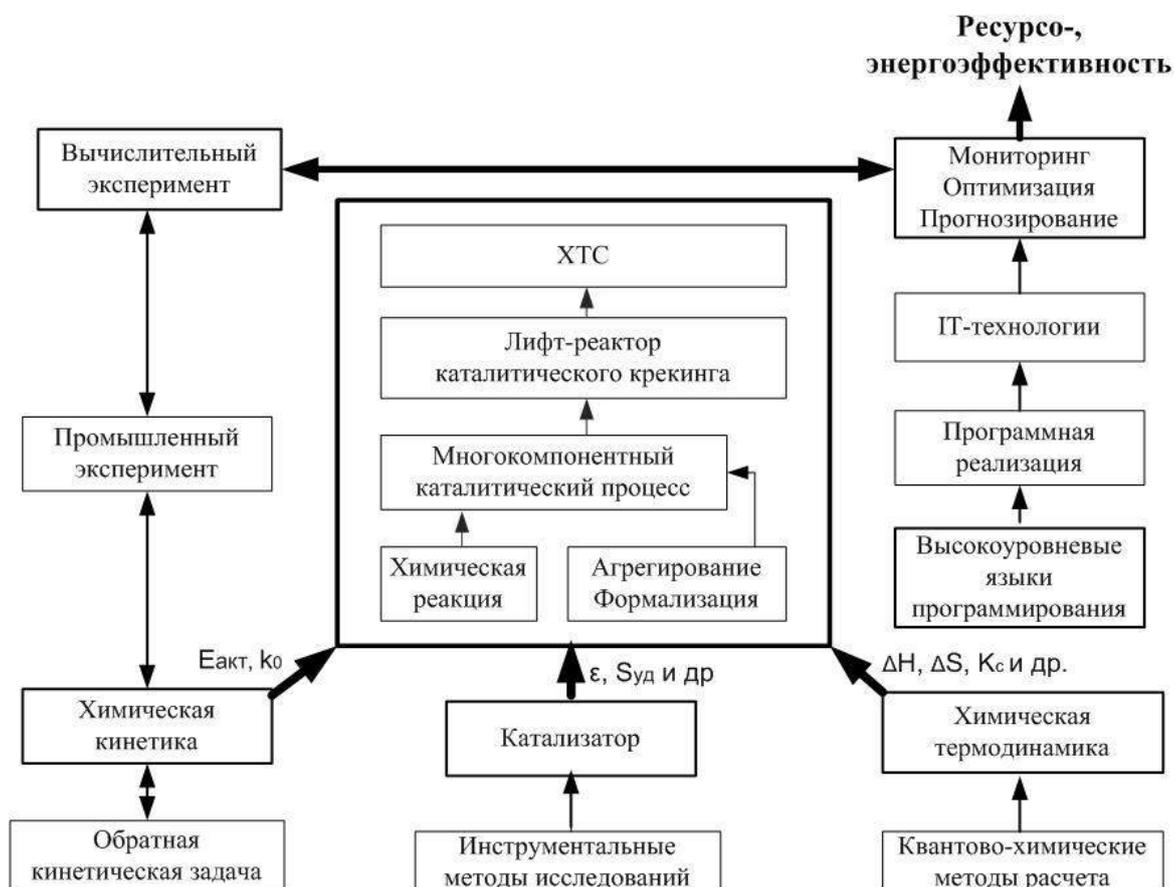


Рисунок 3.1 – Взаимосвязь этапов построения математической модели процесса каталитического крекинга

Ключевым этапом моделирования процесса КК является описание формализованного механизма превращений УВ в связи с тем, что при математиче-

ском описании невозможно учесть химические превращения всех индивидуальных компонентов во всех типах предполагаемых реакций. Следовательно возникает необходимость формализованного описания схемы механизма реакций процесса КК. При этом уровень формализации должен обеспечить чувствительность математической модели к изменению состава перерабатываемого сырья. В основе подхода к агрегированию (формализации) лежит учет их реакционной способности.

### **3.1 Термодинамический анализ реакций процесса каталитического крекинга**

Термодинамические параметры реакций каталитического крекинга рассчитаны с использованием программного обеспечения Gaussian, которое реализует квантово-химические методы расчета электронной структуры молекул. Для расчёта термодинамических параметров реакций процесса каталитического крекинга использованы метод DFT (Теория функционала плотности), основанный на методах квантовой механики, и полуэмпирический метод PM3, который для упрощения вычислений использует параметры, полученные из экспериментальных данных. В качестве основного метода расчета выбран метод DFT. Теоретическим приближением являлась модель B3LYP (теория функционала плотности Беке (B3), использующая электронную корреляцию Ли Янга и Пара (LYP)), базис 3-21G. Модели веществ, участвующих в реакциях, были построены в программе GaussView.

В результате термодинамического анализа реакций процесса каталитического крекинга была установлена вероятность протекания реакций процесса по изобарно-изотермическому потенциалу при температуре 504°C и давлении 1,08 МПа процесса. На основании анализа экспериментальных данных с промышленной установки КТ-1/1 с учетом результатов лабораторных исследований выполненных на кафедре ХТТ ТПУ составлен список реакций процесса каталитического крекинга (таблица 3.1).

Первоначально проведено сравнение результатов расчета термодинамических параметров для низкомолекулярных углеводородов методом DFT и эмпирическим методом PM3 с табличными значениями [38].

Таблица 3.1 - Термодинамические параметры реакций

Реакции	$\Delta H$ ,	$\Delta G$ ,
	кДж/моль	кДж/моль
1. Крекинг высокомолекулярных парафинов ( $C_{16}H_{34} \rightarrow C_8H_{18} + C_8H_{16}$ )	69,38	-74,86
2. Крекинг высокомолекулярных парафинов с образованием изопарафинов ( $C_{16}H_{34} \rightarrow \text{и-}C_8H_{18} + C_8H_{16}$ )	70,55	-70,83
3. Крекинг среднемолекулярных н-парафинов ( $C_7H_{16} \rightarrow C_4H_8 + C_3H_6$ )	69,88	-62,27
4. Изомеризация среднемолекулярных парафинов (н- $C_7H_{16} \rightarrow \text{и-}C_7H_{16}$ )	-1,92	-2,34
5. Крекинг среднемолекулярных изопарафинов ( $CH_3-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH_3 \rightarrow \text{и-}C_4H_{10} + C_3H_6$ )	62,13	-63,21
6. Крекинг олефинов ( $C_7H_{14} \rightarrow C_5H_{10} + C_2H_4$ )	94,15	-28,28
7. Перераспределение водорода ( $(CH_3)_3-C_6H_9 + C_5H_{10} \rightarrow (CH_3)_3-C_6H_3 + \text{и-}C_5H_{12}$ )	99,33	-111,76
8. Деалкилирование нафтеннов ( $(C_{10}H_{21})_2-C_6H_{10} \rightarrow C_6H_{12} + 2 \cdot C_{10}H_{20}$ )	156,07	-120,4
9. Деалкилирование ароматических углеводородов ( $(C_{10}H_{21})_2-C_6H_4 \rightarrow C_6H_6 + 2 \cdot C_{10}H_{20}$ )	157,8	-89,04
11. Дегидрирование нафтеннов ( $(C_{10}H_{21})_2-C_6H_{10} \rightarrow (C_{10}H_{21})_2-C_6H_4 + 3H_2$ )	221,936	-124,63
12. Образование кокса (поликонденсация)	-104,1	-702,67
13. Циклизация олефинов ( $C_7H_{14} \rightarrow C_7H_{14}$ )	-53,8	-7,54

В таблице 3.2 представлены результаты сравнения результатов расчета для основных реакций процесса каталитического крекинга. Определено, что значения рассчитанные методом DTF более достоверные по сравнению с методом PM3.

Таблица 3.2 – Сравнение значений термодинамических параметров со справочными

Реакция	$\Delta H$ , кДж/моль			$\Delta G$ , кДж/моль		
	Табличное значение	DTF, ВЗЛП	PM3	Табличное значение	DTF, ВЗЛП	PM3
Крекинг парафинов						
$C_5H_{12} \rightarrow C_3H_6 + C_2H_6$	77,83	81,76	82,08	-30,46	-35,88	-36,11
$C_8H_{18} \rightarrow C_4H_{10} + C_4H_8$	71,93	69,96	66,23	-55,12	-60,79	-66,62
Изомеризация парафинов						
н- $C_6H_{14} \rightarrow$ 2-метилпентан	-6,08	-1,68	0,71	-1,53	0,91	9,81

### Продолжение таблицы 3.2

$n\text{-C}_7\text{H}_{16} \rightarrow 2\text{-метилгексан}$	-6,62	-1,92	0,63	-2,4	-2,35	10,4
Крекинг изопарафинов						
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$	76,64	80,52	82,49	-44,83	-39,37	-36,93
$i\text{-C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_6$	85,58	83,76	81,05	-26,61	-35,12	-45,56
Крекинг олефинов						
$\text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_6$	86,84	91,47	95,96	-30,40	-33,23	-26,67
$\text{C}_5\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	100,14	105,10	116,87	-8,56	-13,56	5,82
Деалкилирование нафтенов						
$\text{C}_9\text{H}_{18} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{14} + \text{C}_2\text{H}_4$	86,65	107,27	115,92	-18,46	-16,50	-17,76
$\text{C}_9\text{H}_{18} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_3\text{H}_6$	82,27	100,00	80,92	-17,97	-28,65	-45,32

При крекинге парафиновых углеводородов вакуумного дистиллята разрыв цепи происходит преимущественно у среднего атома углерода. Эта закономерность подтверждается полученными значениями изменения энергии Гиббса: при крекинге парафинов  $\text{C}_{14}\text{--}\text{C}_{30}$  с разрывом цепи посередине изменение энергии Гиббса составляет от минус 60,53 до минус 78,35 кДж/моль, а при крекинге у первого атома углерода от минус 46,84 до минус 63,46 кДж/моль. Изменение энергии Гиббса косвенно отражает относительную реакционную способность углеводородов парафинового ряда, т.к. значение изменения энергии Гиббса увеличивается с увеличением молекулярной массы неразветвленного парафина.

По результатам термодинамического анализа было установлено, что наибольшей термодинамической вероятностью характеризуются реакции крекинга высокомолекулярных парафинов ( $\Delta G_{\text{ср}} = -74,86$  кДж/моль), перераспределения водорода ( $\Delta G_{\text{ср}} = -111,76$  кДж/моль), дегидрирования нафтенов ( $\Delta G_{\text{ср}} = -124,63$  кДж/моль), деалкилирования ароматических углеводородов ( $\Delta G_{\text{ср}} = -89,04$  кДж/моль) и нафтенов ( $\Delta G_{\text{ср}} = -120,4$  кДж/моль), а также реакции коксообразования ( $\Delta G_{\text{ср}} = -702,67$  кДж/моль) [39].

### 3.2 Построение формализованной схемы превращения углеводородов в процессе каталитического крекинга

По результатам лабораторных исследований состава сырьевого потока установки каталитического крекинга с применением хроматографии и хромато-

масс-спектрометрии [40] и проведенного термодинамического анализа с учетом условия обратимости протекания реакций была составлена формализованная схема превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга (рис. 3.2). Уровень формализации механизма реакций, протекающих в процессе КК позволяет учитывать превращения групп углеводородов вакуумного дистиллята в углеводороды бензиновой фракции, а так же легкого и тяжелого газойлей и кокса при разработке кинетической модели.

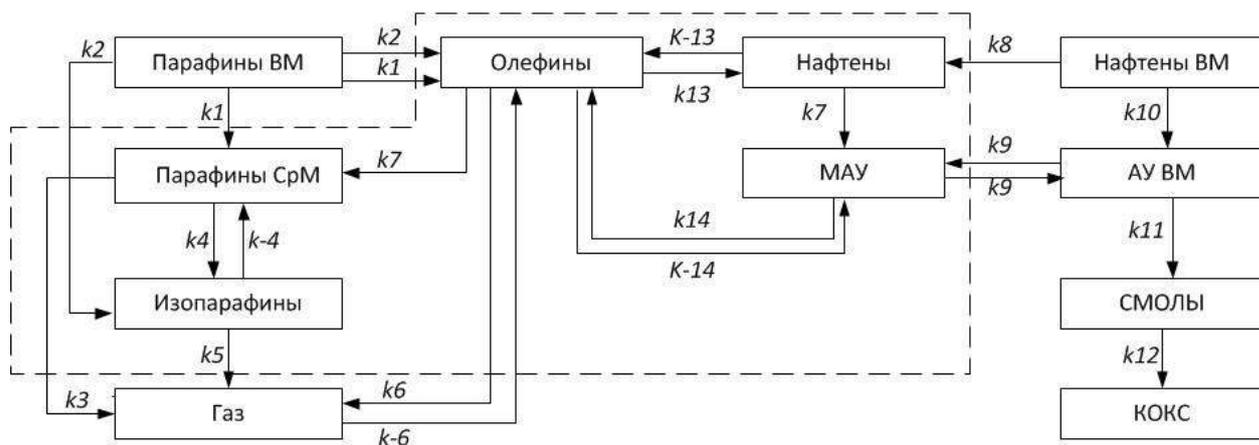


Рисунок 3.2 – Формализованная схема превращений углеводородов в процессе КК

Обозначения на схеме:  $k_j$  – константа скорости прямой химической реакции;  $k-j$  – константа скорости обратной химической реакции. В область отмеченную пунктиром входят углеводороды бензиновой фракции

Принятые обозначения на рис.3.2 приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Химические реакции протекающие при каталитическом крекинге

Группа углеводородов		Длина цепи	Реакция
Сырье, легкий и тяжелый газойль	Парафиновые углеводороды	$C_{13}-C_{40}$	Крекинг
	Нафтенyные углеводороды	Моно-и полинафтенy с длинными заместителями $C_1-C_{25}$ (среднее число нафтенyновых колец – 1,53 -2,05ед.)	Деалкилирование Дегидрирование
	Ароматические углеводороды	Моно-и поли структуры с длинными заместителями (среднее число ароматических колец – 1.20 -1.90 ед.)	Деалкилирование Поликонденсация
Бензиновая фракция	Парафиновые углеводороды	$C_5-C_{11+}$	Крекинг Изомеризация
	Изопарафиновые углеводороды	$C_5-C_{11+}$	Крекинг
	Олефиновые углеводороды	$C_5-C_{9+}$	Крекинг Циклизация

Продолжение таблицы 3.3

	Циклопарафиновые углеводороды	C <sub>5</sub> -C <sub>10+</sub>	Перераспределе-ние водорода
	Ароматические углеводороды	C <sub>6</sub> -C <sub>11+</sub>	Деалкилирование Поликонденсация

### 3.3 Разработка кинетической модели процесса каталитического крекинга

Согласно разработанной схеме превращений углеводородов кинетическая модель процесса КК запишется в виде системы дифференциальных уравнений изменения концентраций реагирующих веществ по времени контакта (3.1) с начальными условиями:  $\tau=0, C_i=C_{i0}$ .

$$\begin{cases}
 \frac{dC_{\text{парафиныВМ}}}{d\tau} = -k_1 C_{\text{парафиныВМ}} - k_2 C_{\text{парафиныВМ}}; \\
 \frac{dC_{\text{парафиныСМ}}}{d\tau} = k_1 C_{\text{парафиныВМ}} - k_3 C_{\text{парафиныСМ}} - k_4 C_{\text{парафиныСМ}} + k_{-4} C_{\text{изопарафины}}; \\
 \frac{dC_{\text{изопарафины}}}{d\tau} = k_2 C_{\text{парафиныВМ}} + k_4 C_{\text{парафиныСМ}} - k_{-4} C_{\text{изопарафины}} - k_5 C_{\text{изопарафины}} + k_7 C_{\text{олефины}} C_{\text{нафты}}; \\
 \frac{dC_{\text{олефины}}}{d\tau} = k_1 C_{\text{парафиныВМ}} + k_2 C_{\text{парафиныВМ}} - k_6 C_{\text{олефины}} + k_{-6} C_{\text{газ}}^2 - k_7 C_{\text{нафты}} C_{\text{олефины}} + k_8 C_{\text{нафтыВМ}} + \\
 + k_9 C_{\text{ароматика}} - k_{13} C_{\text{олефины}} - k_{-9} C_{\text{моноароматика}} C_{\text{олефины}} + k_{-13} C_{\text{нафты}} + k_{14} C_{\text{моноароматика}} - k_{-14} C_{\text{олефины}} C_{\text{моноароматика}}; \\
 \frac{dC_{\text{газ}}}{d\tau} = 2k_3 C_{\text{парафиныСМ}} + 2k_5 C_{\text{изопарафины}} + 2k_6 C_{\text{олефины}} - 2k_{-6} C_{\text{газ}}^2; \\
 \frac{dC_{\text{нафты}}}{d\tau} = k_8 C_{\text{нафтыВМ}} - k_7 C_{\text{нафты}} C_{\text{олефины}} + k_{13} C_{\text{олефины}} - k_{-13} C_{\text{нафты}}; \\
 \frac{dC_{\text{моноароматика}}}{d\tau} = k_7 C_{\text{нафты}} C_{\text{олефины}} + k_9 C_{\text{ароматика}} - k_{14} C_{\text{моноароматика}} - k_{-9} C_{\text{моноароматика}} C_{\text{олефины}} + \\
 + k_{-14} C_{\text{олефины}} C_{\text{моноароматика}}; \\
 \frac{dC_{\text{нафтыВМ}}}{d\tau} = -k_8 C_{\text{нафтыВМ}} - k_{10} C_{\text{нафтыВМ}}; \\
 \frac{dC_{\text{ароматика}}}{d\tau} = -k_9 C_{\text{ароматика}} + k_{-9} C_{\text{моноароматика}} C_{\text{олефины}} + k_{10} C_{\text{нафтыВМ}} - 2k_{11} C_{\text{ароматика}}^2; \\
 \frac{dC_{\text{смола}}}{d\tau} = k_{11} C_{\text{ароматика}}^2 - k_{12} C_{\text{смола}}; \\
 \frac{dC_{\text{кок}}}{d\tau} = k_{12} C_{\text{смола}}; \\
 \frac{dC_{\text{H}_2}}{d\tau} = 3k_{10} C_{\text{нафтыВМ}} + k_{11} C_{\text{ароматика}}^2 + 2k_7 C_{\text{олефины}} C_{\text{нафты}}
 \end{cases} \quad (3.1)$$

где  $C_i$  – концентрация соответствующего  $i$ -ого псевдокомпонента;

$\tau$  – время контакта, с;

$k$  – константа скорости реакции, согласно рис.3.1.

Выражения скоростей прямых и обратных реакций процесса записаны по закону действующих масс. Система дифференциальных уравнений решена методом Эйлера.

Кинетическая модель процесса каталитического крекинга представляет собой математическое описание превращений углеводородов вакуумного дистиллята в зависимости от времени контакта.

Определение кинетических параметров (таблица 3.3 при  $T=777$  К,  $P=1,08$  МПа) реакций включает нахождение предэкспоненциальных множителей в уравнении Аррениуса и констант скоростей реакций в ходе решения обратной кинетической задачи путем минимизации расхождения между расчетными и экспериментальными значениями концентраций групп углеводородов, входящих в продуктовую смесь. Исходными данными для решения обратной кинетической задачи являются технологический режим работы промышленной установки (таблица 2.2), состав сырья и продуктов каталитического крекинга (таблица 2.3), молекулярные массы групп углеводородов, участвующих в реакциях, плотность сырья.

Таблица 3.3 – Кинетические параметры реакций процесса каталитического крекинга (при температуре начала реакции  $574,8$  °С, давлении  $1,4$  кгс/см<sup>2</sup>)

Реакция	Скорость реакции	
	Прямая реакция	Обратная реакция
Крекинг парафинов $C_{13}-C_{40}$	$1,02 \cdot 10^{-1}$	-
Крекинг парафинов $C_{13}-C_{40}$ с образованием изопарафинов	$6,92 \cdot 10^{-1}$	-
Крекинг парафинов $C_5-C_{11+}$	$5,96 \cdot 10^{-3}$	-
Изомеризация парафинов $C_5-C_{11+}$	$2,90 \cdot 10^{-4}$	$2,05 \cdot 10^{-4}$
Крекинг изопарафинов $C_5-C_{11+}$	$5,96 \cdot 10^{-3}$	-
Крекинг олефинов $C_5-C_{11+}$	$2,16 \cdot 10^{-1}$	$8,58 \cdot 10^{-4}$
Перераспределение водорода	29,72	-
Деалкилирование нафтенов	$5,82 \cdot 10^{-1}$	-
Деалкилирование ароматических углеводородов	$2,79 \cdot 10^{-1}$	-
Крекинг полинафтенов	$7,64 \cdot 10^{-2}$	-

### Продолжение таблицы 3.3

Конденсация ароматических углеводородов	$4,68 \cdot 10^{-1}$	-
Образование кокса (поликонденсация)	$5,3 \cdot 10^{-1}$	-
Циклизация олефинов	$5,79 \cdot 10^{-2}$	$1,86 \cdot 10^{-2}$
Деалкилирование моноароматических углеводородов	$4,31 \cdot 10^{-2}$	$4,00 \cdot 10^{-6}$

Разработанная кинетическая модель процесса КК является формализованной и квазигомогенной. Константы скоростей реакций в данной модели представляют собой совокупность констант всех промежуточных стадий.

Из значений, приведенных в табл.3.3 следует, что с наибольшей скоростью протекают реакции перераспределения водорода ( $k_{пр} = 29,72 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), крекинга парафиновых ( $k_{пр} = 1,02 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ ) и олефиновых углеводородов ( $k_{пр} = 2,16 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ ), деалкилирования нафтеновых ( $k_{пр} = 5,82 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ ) и ароматических углеводородов ( $k_{пр} = 2,16 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ ), а также реакции поликонденсации ароматических углеводородов ( $k_{пр} = 4,68 \cdot 10^{-1} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) и коксообразования ( $k_{пр} = 5,3 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ ). Наименее интенсивными реакциями при технологических условиях процесса являются реакции изомеризации ( $k_{пр} = 2,90 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ) и крекинга низкомолекулярных парафиновых углеводородов ( $k_{пр} = 5,96 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ), а так же реакции циклизации олефинов ( $k_{пр} = 5,79 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

### 3.4 Составление уравнений теплового баланса реактора каталитического крекинга

Тепловой баланс лифт-реактора каталитического крекинга определяется такими показателями как состав перерабатываемого сырья, температура и активность катализатора после регенерации. От этих показателей, в большей степени, зависит количество кокса, образующееся на поверхности катализатора в лифт-реакторе. Скорость образования кокса на катализаторе, в свою очередь, определяет количество тепла, необходимого при регенерации и температуру циркулирующего катализатора, а значит, температуру процесса, состав и выход светлых фракций с установки каталитического крекинга.

В процессе разработки математической модели реактора каталитического крекинга дифференциальные уравнения, заложенные в кинетическую модель

процесса, были дополнены уравнением теплового баланса для газо-сырьевой смеси в лифт-реакторе с начальными условиями  $T_c = T_{c0}$ ,  $l=0$ :

$$\frac{dT}{dl} = (\alpha \alpha_v (T - T_c) - \sum_{i=1}^n (\Delta H_i W_i)) / (\omega \rho c) \quad (3.2)$$

где  $T_c$  – температура сырья, К;

$T$  – температура потока, К;

$\alpha$  – коэффициент теплоотдачи, ккал/м<sup>2</sup>·с·К;

$\alpha_v$  – удельная поверхность катализатора, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;

$\Delta H_i$  – тепловой эффект химической реакции  $i$ -ого компонента, ккал/моль;

$W_i$  – скорость химической реакции, моль/м<sup>3</sup>·с;

$\omega$ ,  $\rho$ ,  $c$  – скорость, плотность и теплоемкость потока, м/с, кг/м<sup>3</sup>, ккал/кг·К;

Данное уравнение теплового баланса учитывает перенос тепла между катализатором и газо-сырьевой смесью, а так же тепловые эффекты реакций процесса КК (в процессе протекают преимущественно эндотермические реакции, табл.3.).

### 3.5 Обоснование гидродинамического режима работы реактора

В работе в качестве режима движения реакционной смеси и частиц катализатора выбран реактор идеального вытеснения. На установке КТ-1/1 секции 200 реализован пневматический вариант подачи сырья, т.к. включенный в технологическую схему реактор конструктивно снабжен пневматическим подъемником, перемещение сыпучего материала (в данном случае цеолитсодержащего микросферического катализатора размером от 70-90 мкм) осуществляется за счет движения газо-сырьевой смеси и водяного пара, среднее время контакта сырья и катализатора в подобной системе составляет 3-7 секунд, при высоте лифт-реактора в 36 метров. Данное предположение подтверждено расчетами, представленными ниже.

### Расчет плотности газовой смеси

Плотность  $i$ -го компонента газовой смеси рассчитывается по уравнению Клапейрона-Менделеева:

$$\rho_i = \frac{M\pi_{cp} \cdot 10^{-3}}{8,314T_{cp}} \quad (3.3),$$

где  $M$  – молярная масса компонента смеси, г/моль;

$\pi_{cp}$  – среднее давление в реакторе, Па;

$T_{cp}$  – средняя температура в реакционной зоне реактора, К.

Плотность газовой смеси складывается и произведений плотностей каждого компонента ( $\rho_i$ ) и его массовой доли ( $y_i$ ):

$$\rho_{cm} = \sum \rho_i y_i \quad (3.4).$$

Массовая доля компонента выражается как:

$$y_i = \frac{G_i \cdot M_i}{\sum G_i \cdot M_i} \quad (3.5),$$

где  $G_i$  – массовый расход компонента, кг/м<sup>3</sup>;

$M$  – молярная масса компонента, г/моль.

Средняя температура в реакторе 798 К, Среднее давление в реакторе 0,18 МПа.

Исходные данные и результаты расчетов представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Расчет плотности газожидкостной смеси

Компонент	Расход, кг/ч	Молекулярная масса компонента	Массовая доля компонента ( $y_i$ )	$\rho_i$ , кг/м <sup>3</sup>	$\rho_i y_i$ , кг/м <sup>3</sup>
Высокомолекулярные парафины	6447,9	355	0,006	9,64	0,06
Среднемолекулярные парафины	6957,8	121	0,018	3,28	0,06
Изопарафины	52333,1	101	0,164	2,74	0,45
Олефины	30672,2	76,3	0,127	2,07	0,26
Газ	42991,9	52,8	0,257	1,23	0,32
Нафтенy	20386,7	99	0,065	2,69	0,17
Моноароматические углеводороды	54052,8	120	0,142	3,26	0,46
Нафтенy высокомолекулярные	5182,3	138	0,012	3,75	0,04
Ароматические углеводороды высокомолекулярные	42627,0	278	0,048	7,55	0,37
Полиароматические углеводороды	2498,8	460	0,002	12,49	0,02
Пар	9094,3	18	0,159	0,49	0,08
<b>Плотность газовой смеси (<math>\rho_{cm}</math>), кг/м<sup>3</sup></b>					<b>2,29</b>

### Расчет вязкости газообразных псевдокомпонентов

Динамическая вязкость компонентов, находящихся в газовой фазе рассчитывается по формуле [41]:

$$\mu_i = T(6,6 - 2,25 \lg M) \cdot 10^{-8} \quad (3.6),$$

где  $\mu$  – динамическая вязкость псевдокомпонента, Па·с;

$T$  – температура в реакционной зоне реактора, К;

$M$  – молярная масса псевдокомпонента смеси, г/моль.

Кинематическая вязкость компонентов, находящихся в газовой фазе рассчитывается по формуле:

$$\nu_i = \mu_i / \rho_i \quad (3.7),$$

где  $\nu_i$  – кинематическая вязкость псевдокомпонента, м<sup>2</sup>/с;

$\rho_i$  – плотность компонента в смеси, кг/м<sup>3</sup>.

Кинематическая вязкость смеси (псевдокомпонента газ) равна:

$$\nu_{\text{кин.}} = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{\nu_{i \text{кин.}}}} \quad (3.8).$$

Результаты расчета вязкости газообразных компонентов и псевдокомпонента газ приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Расчет вязкости газообразных компонентов и псевдокомпонента газ

Компонент	Молярная масса, г/моль	Массовая доля, $y_i$	Динамическая вязкость, Па·с	Плотность в смеси, кг/м <sup>3</sup>	Кинематическая вязкость псевдокомпонента, м <sup>2</sup> /с
бутилен	56,11	3,47	$2,13 \cdot 10^{-5}$	0,04	$1,40 \cdot 10^{-5}$
изо-бутан	58,12	15,13	$2,09 \cdot 10^{-5}$	0,19	$1,33 \cdot 10^{-5}$
изо-бутилен	54,12	6,31	$2,15 \cdot 10^{-5}$	0,08	$1,47 \cdot 10^{-5}$
изо-пентан	72,15	6,19	$1,93 \cdot 10^{-5}$	0,08	$9,86 \cdot 10^{-6}$
метан	16,04	4,06	$3,10 \cdot 10^{-5}$	0,05	$7,13 \cdot 10^{-5}$
н-бутан	58,12	2,28	$2,09 \cdot 10^{-5}$	0,03	$1,33 \cdot 10^{-5}$
н-пентан	72,15	0,42	$1,93 \cdot 10^{-5}$	0,01	$9,86 \cdot 10^{-6}$
пропан	44,1	4,98	$2,31 \cdot 10^{-5}$	0,06	$1,93 \cdot 10^{-5}$
пропилен	42,08	26,91	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,33	$2,06 \cdot 10^{-5}$
сумма C5+	72,15	12,79	$1,93 \cdot 10^{-5}$	0,16	$9,86 \cdot 10^{-6}$
сумма C6+	86,18	6,18	$1,79 \cdot 10^{-5}$	0,08	$7,66 \cdot 10^{-6}$
транс-бутилен	54,12	3,24	$2,15 \cdot 10^{-5}$	0,04	$1,47 \cdot 10^{-5}$
этан	30,07	3,83	$2,61 \cdot 10^{-5}$	0,05	$3,20 \cdot 10^{-5}$
этилен	28,05	4,18	$2,67 \cdot 10^{-5}$	0,05	$3,50 \cdot 10^{-5}$

Продолжение таблицы 3.5

1,3 бутadiен	54,09	0,04	$2,15 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$
газ (псевдо-компонент)	52,74	100,00	$2,18 \cdot 10^{-5}$	1,23041	$1,77 \cdot 10^{-5}$

*Расчет газодинамики систем с восходящим потоком. Скорость начала псевдооживления и витания частиц в вертикальном потоке*

Закономерности движения твердых частиц в потоке рассмотрены на примере одиночной шарообразной частицы.

Согласно методике расчета для лифт-реактора [41], рассчитаем значение критерия Архимеда, который является характеристикой движения жидкости, возникающего из-за неоднородности плотностей.

$$Ar = \frac{9,8 \cdot d_{\text{ч}}^3 \cdot \rho_{\text{сырья}} (\rho_{\text{кат.}} - \rho_{\text{сырья}})}{\mu_{\text{дин.}}^2 \cdot \rho_{\text{сырья}}} \quad (3.9),$$

где  $\rho_{\text{кат}}$  — насыпная плотность катализатора, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_{\text{сырья}}$  — плотность парожидкостной смеси, кг/м<sup>3</sup>;

$d_{\text{ч}}$  — средний диаметр частицы катализатора, м.;

$\mu_{\text{дин.}}$  — динамическая вязкость псевдокомпонента, Па·с;

Значение критерия Архимеда:

$$Ar = \frac{9,8 \cdot (8,5 \cdot 10^{-5})^3 \cdot 2,29(2100 - 2,29)}{(1,43 \cdot 10^{-5})^2} = 140,44$$

Примем в качестве допущения, согласно литературным рекомендациям, порозность слоя в пределах от 0,35 до 0,45, примем  $\epsilon = 0,4$ .

Формула для определения режима движения газожидкостной смеси (критерий Рейнольдса) примет следующий вид [41]:

$$Re_0 = \frac{Ar \cdot \epsilon^{4,75}}{18 + 0,6 \sqrt{Ar \cdot \epsilon^{4,75}}} \quad (3.10).$$

$$Re_0 = \frac{140,44 \cdot 0,4^{4,75}}{18 + 0,6 \sqrt{140,44 \cdot 0,4^{4,75}}} = 0,0961$$

Полученное значение критерия Рейнольдса соразмерно с аналогичными расчетами для псевдооживления представленными в источнике [42].

Отсюда скорость начала псевдооживления равна:

$$\omega_0 = \frac{Re_0 \cdot \nu_{см}}{d_q} \quad (3.11),$$

где  $d_q$  – средний диаметр частицы катализатора, м;

$\nu_{см}$  – кинематическая вязкость смеси, м<sup>2</sup>/с;

$$\omega_0 = \frac{0,0961 \cdot 6,27 \cdot 10^{-6}}{8,5 \cdot 10^{-5}} = 0,0071 \text{ м/с}$$

Выполним предварительный расчет критерия  $Re$  с поправкой на порозность слоя в данном процессе. Примем согласно рекомендации [43] для режима взвешенного движения частиц и их уноса  $\varepsilon = 1$ , что соответствует одиночной частице или весьма малой концентрации частиц в потоке. Уравнение определения критерия Рейнольдса приобретает вид:

$$Re_{св} = \frac{Ar}{18 + 0,61\sqrt{Ar}} \quad (3.12).$$

$$Re_{св} = \frac{140,44}{18 + 0,61\sqrt{140,44}} = 5,5929$$

Интервал чисел псевдооживления определяется отношением скоростей уноса и псевдооживления или через отношения критериев Рейнольдса:

$$\frac{Re_{св}}{Re_0} = \frac{5,5929}{0,0931} = 58,17$$

Получившееся значение соразмерно подобным расчетам приведенным в источнике [42] для мелкодисперсных частиц.

Для дальнейших расчетов найдем величину порозности слоя катализатора:

$$\varepsilon = \frac{\rho_{кат} - \rho_c}{\rho_{кат}} \quad (3.13),$$

где  $C_{p\ min}, C_{p\ max}$  – удельные теплоемкости компонентов газовой смеси, кал/моль·К;

$V_p$  – объем лифт-реактора.

$$\varepsilon = \frac{2100 - 2,29}{2100} = 0,999$$

Значение порозности слоя катализатора 0,997 соответствует режиму пневмотранспорта в лифт-реакторе. При этом значении порозности найдем критерий  $Re$ :

$$Re = \frac{140,44 \cdot 0,999^{4,75}}{18 + 0,6\sqrt{140,44 \cdot 0,999^{4,75}}} = 5,51$$

Согласно литературным данным [44] значение критерия Рейнольдса 2 – 500 характеризуется переходным гидродинамическим режимом.

Скорость потока ( $\omega$ ) реакционной смеси можно вычислить следующим образом:

$$\omega = \frac{3,14(273,15+T_p-5)}{(1,033+P_p) \cdot 3600 \cdot 0,785} \cdot \left( \frac{W_1}{M_{пар}} + \frac{0,00135 \cdot W_2}{M_{возд}} \right) \quad (3.14),$$

где  $T_p$  – температура катализатора после регенерации, °С;

$P_p$  – давление в нижней точке лифт-реактора, кгс/см<sup>2</sup>;

$W_1$  – расход пара в захватное устройство реактора, кг/ч;

$M_{пар}$  – молярная масса пара, кг/моль;

$W_2$  – скорость циркуляции катализатора, кг/ч;

$M_{возд}$  – молярная масса воздуха, кг/моль;

$$\omega = \frac{3,14(273,15+663,52-5)}{(1,033+2,35) \cdot 3600 \cdot 0,785} \cdot \left( \frac{5994,44}{18} + \frac{0,00135 \cdot 1673865}{29,2} \right) = 3,39 \frac{м}{с}$$

Так как полученная фактическая скорость превышает скорость псевдоожижения (0,0071 м/с) то можно говорить о реализации режима пневмотранспорта.

Вычислим критерий подобия, характеризующий подобие процессов теплопереноса на границе между стенкой и потоком жидкости – число Нуссельда.

$$Nu = 0,23 \cdot Re^{0,5} \quad (3.15).$$

$$Nu = 0,23 \cdot 5,51^{0,5} = 0,54$$

#### *Расчет теплообмена частиц со средой*

Из уравнения критерия Нуссельда (3.15) выразим значение коэффициента теплоотдачи:

$$Nu = (\lambda_c \cdot \alpha) / d \quad (3.16)$$

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_c}{d} \quad (3.17)$$

где  $\lambda_c$  - теплопроводность газовой среды, Вт/(м·К)

$$\alpha = \frac{0,54 * 0,05}{8,5 \cdot 10^{-5}} = 317,65 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{К})$$

Рассчитаем для внесения корректировок в коэффициент теплоотдачи критерий Био [45]:

$$Bi = \frac{\alpha \cdot d}{2 \cdot \lambda_m} \quad (3.18)$$

где  $\lambda_m$  - теплопроводность цеолитной массы, Вт/(м·К);

d-средний диаметр частиц, м.

$$Bi = \frac{317,65 \cdot 8,5 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 0,6} = 0,02$$

Введем поправочный множитель, который выражается следующим образом [45]:

$$\frac{1}{\left(1 + \frac{Bi}{5}\right)} = \frac{1}{\left(1 + \frac{0,02}{5}\right)} = 0,996$$

Коэффициент теплоотдачи с учетом градиента температур в гранулах:

$$\alpha'_{эф} = \alpha \cdot 0,996 \quad (3.19)$$

$$\alpha'_{эф} = 296,500 \cdot 0,996 = 295,258 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$$

*Проверка допущения о типе действующего гидродинамического режима*

Для проверки допущения о том, что в реакторе наблюдается режим идеального вытеснения, проведен критериальный анализ. Значение теплового критерия Пекле  $Pe$  рассчитывается по формуле:

$$Pe_T = Re \cdot Pr = \frac{\rho_{см} \cdot \omega \cdot C_p \cdot L}{\lambda} \quad (3.20)$$

где  $Re$  – критерий Рейнольдса;

$Pr$  – критерий Прандтля;

$\rho$  – плотность потока, кг/м<sup>3</sup>;

$w$  – скорость потока, м/с;

$C_p$  – теплоемкость потока, Дж/(моль·К);

$L$  – высота слоя, м;

$\lambda$  – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К).

Коэффициент теплопроводности смеси газов рассчитывается по формуле:

$$\lambda = B \cdot C_p \mu \quad (3.21)$$

где  $\mu$  – динамическая вязкость, Па·с;

$C_p$  – теплоёмкость среды при постоянном давлении, кДж/(кг·К);

$M$  – молекулярная масса, г/моль;

$B = 0,25(9K - 5)$ , коэффициент  $K$  равен отношению изобарной и изохорной теплоемкостей смеси.

Тогда уравнение (3.21) примет вид:

$$\lambda = 0,25 \left( 9 \frac{C_p}{C_p - R} - 5 \right) \cdot C_p \mu \quad (3.22).$$

Теплоемкость паров углеводородов рассчитывается по формуле:

$$C_{pUV} = \frac{4 - \rho_{15}^{15}}{1541} \cdot (1,8T + 211) \quad (3.23),$$

где  $\rho_{15}^{15}$  – плотность паров углеводородов при 15 °С;

$T$  – температура в реакторе, К.

$$C_p = \frac{4 - 0,7391}{1541} \cdot (1,8 \cdot 798 + 211) = 3,49 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$$

Теплоемкость парожидкостной смеси:

$$C_{p см} = y_{iUV} C_{pUV} + y_{iпара} C_{pпара} \quad (3.24),$$

где  $y_{iUV}$ ,  $y_{iпара}$  – массовые доли углеводородов и водяного пара в парожидкостной смеси;

$C_{pUV}$ ,  $C_{pпара}$  – теплоемкости углеводородов и водяного пара в парожидкостной смеси, кДж/(кг·К).

$$C_{p см} = 0,97 \cdot 3,49 + 0,03 \cdot 3,49 = 3,44 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$$

$$\lambda = 0,25 \left( 9 \frac{3440}{3440 - 8,314} - 5 \right) \cdot 3440 \cdot 1,43 \cdot 10^{-5} = 0,05 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$$

$$Re_T = \frac{\rho_{см} \cdot \omega \cdot C_p \cdot L}{\lambda} = \frac{2,29 \cdot 3,39 \cdot 3,44 \cdot 36}{0,05} = 19358891$$

Согласно литературным данным отношение между тепловым критерием Пекле и диффузионным критерием Пекле составляет  $Pe_T/Pe_D = 1,05 - 1,5$ . Следовательно,  $Pe_D = (18437039 \div 12905927) \gg 200$ . Таким образом, конвективные потоки переноса тепла и вещества в слое катализатора значительно преобладают над диффузионными, то предположение о том, что в реакторе наблюдается гидродинамический режим идеального вытеснения, подтверждается.

### 3.6 Разработка модели реактора каталитического крекинга и её программная реализация

По результатам расчетов, подтверждающих гидродинамический режим идеального вытеснения, была разработана квазигомогенная модель реактора каталитического крекинга, которая состоит из кинетической и гидродинамической составляющих (3.1) и уравнения теплового баланса (3.2), учитывающего теплообмен между газосырьевой смесью и катализатором.

Разработанная модель реактора позволяет рассчитывать выход продуктов с установки КТ-1/1, групповой и индивидуальный состав бензина, а также октановое число по моторному и исследовательскому методам.

Программная реализация модели выполнена в среде программирования Delphi 7.0. Главное диалоговое окно программы представлено на рисунке 3.3.

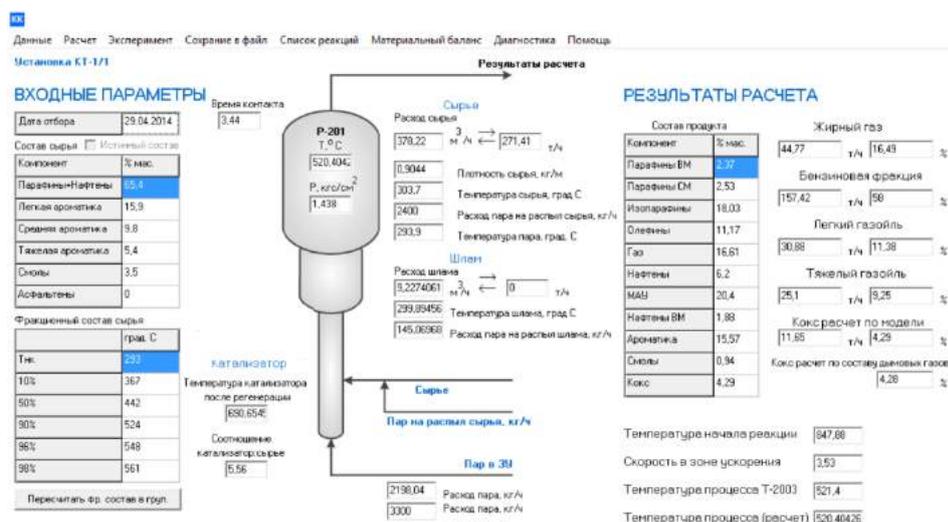


Рисунок 3.3 – Главное диалоговое окно программы расчета реактора каталитического крекинга

### 3.7 Разработка модели колонны разделения продуктов каталитического крекинга в HYSYS

Ректификация – это процесс разделения жидких смесей, который сводится к одновременно протекающим и многократно повторяемым процессам частичного испарения и конденсации разделяемой смеси на поверхности контакта фаз [46].

Основная ректификационная колонна установки каталитического крекинга предназначена для разделения продуктов реакции, поступающих непосредственно из реактора, на несколько фракций — газ, легкий бензин, легкий газойль, тяжелый газойль и остаток. Каталитические газойли имеют более широкий фракционный состав, нежели продукты атмосферной колонны. Так, легкий газойль по своему составу примерно равен смеси легкого и тяжелого дизельных топлив.

Газ и бензин уходят сверху колонны, каталитические газойли получают в виде боковых погонов, отбираемых из отпарных секций. В верху колонны устанавливается конденсатор-холодильник для парциальной конденсации паров верхнего продукта; по высоте колонна имеет несколько циркуляционных орошений, одно из них расположено вверху колонны.

Расчет тарельчатой колонны ректификации продуктов каталитического крекинга проводился и использованием программного продукта Aspen HYSYS.

Данная система широко используется в мире для выполнения проектных расчетов. Особенностью является схемная иерархия.

Алгоритм расчёта состоит из нескольких основных этапов, для каждого из которых предусмотрена своя среда:

1. Выбор уравнений для расчёта свойств осуществляется через среду «Диспетчер базиса». Пользователю необходимо выбрать модели и корреляции, по которым рассчитываются различные (физические, термодинамические) свойства веществ, материальных и тепловых потоков, и множество самих веществ.

2. Характеристика нефти осуществляется через одноимённую среду. С её помощью вводятся имеющиеся данные о нефти и осуществляется ее разбиение на псевдокомпоненты, после чего введенные сведения передаются на следующий этап.

3. Создание и расчёт технологической схемы осуществляется через «Расчётную среду». Это редактор технологических схем и интерфейс для расчёта. На этом этапе доступен вывод результатов расчёта в виде таблицы, содержание которой определяется пользователем.

В ходе работы была разработана колонна ректификации продуктов каталитического крекинга (рис.3.4) с числом тарелок 31, диаметром колонны 5,5 м и колпачковым типом тарелок.

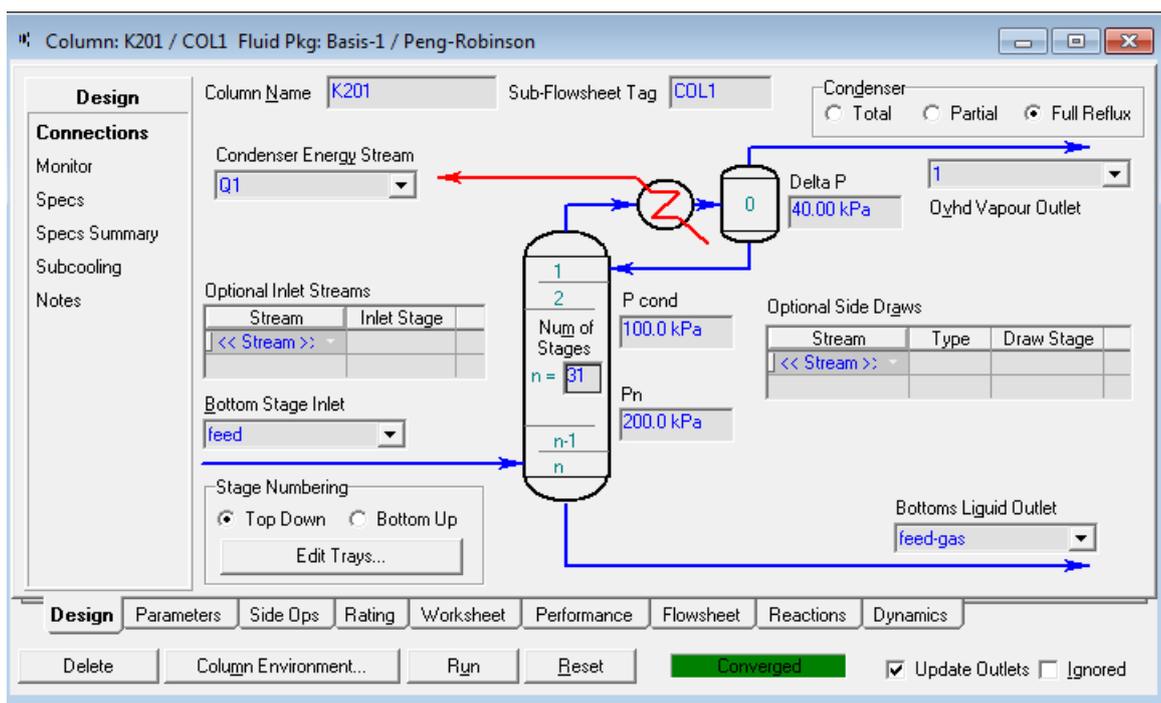


Рисунок 3.4 – Создание колонны

Для проведения расчета был выбран ряд спецификаций. При выборе спецификаций число степеней свободы должно быть равным 0. Расчёт ведётся до тех пор, пока введенные значения для активных спецификаций не совпадут с рассчитанными в HYSYS.

В результате моделирования создана обвязанная потоками колонна с некоторыми спецификациями (расход бензина, легкого газойля, расход ВЦО, температура ВЦО, температура низа колонны). Результат представлен на рисунке 3.5. Технологическая схема представлена на рис.3.6.

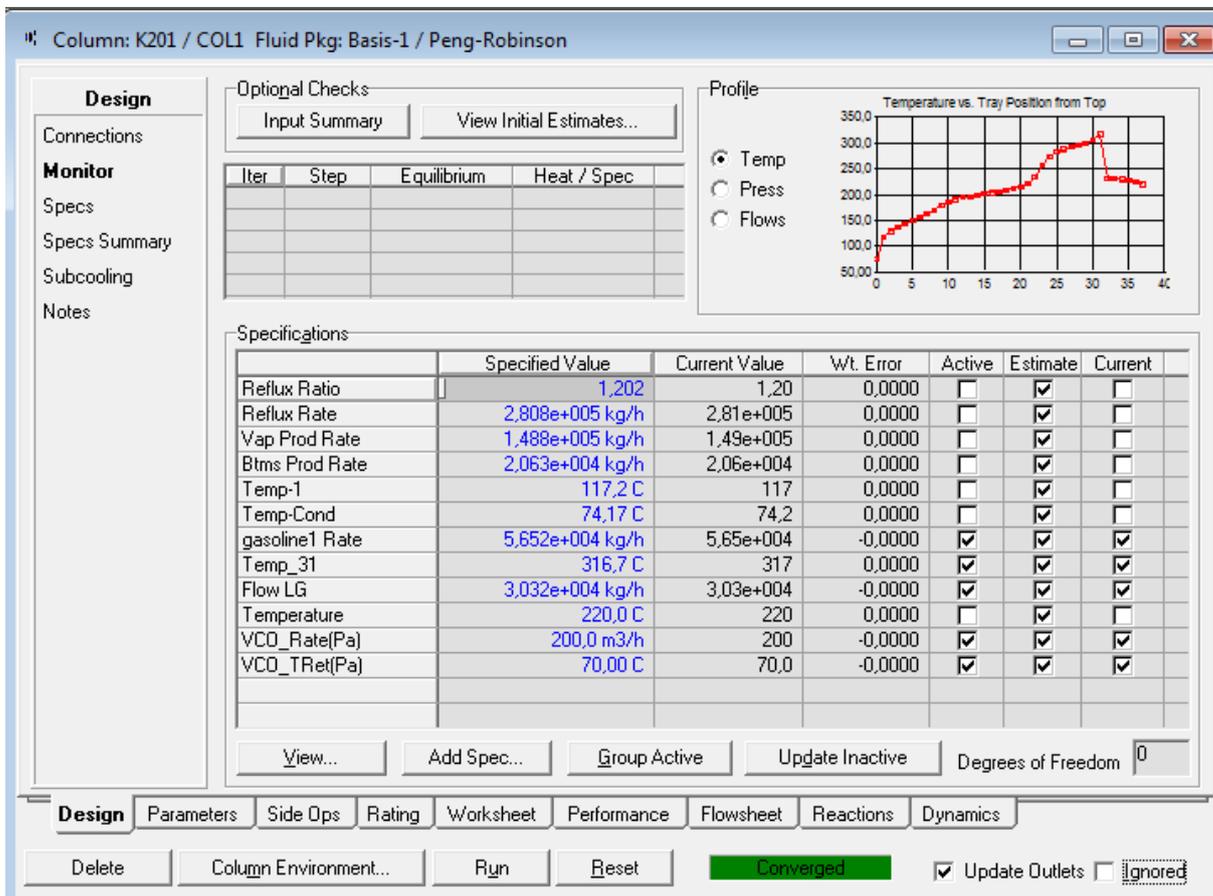


Рисунок 3.5 – Выбор спецификаций

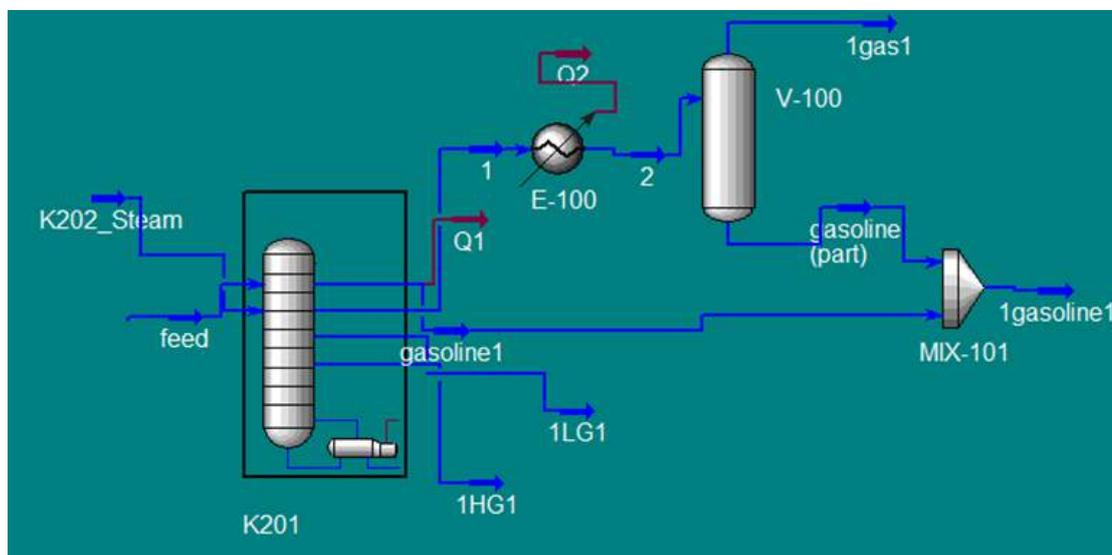


Рисунок 3.6 – Технологическая схема

Разработанная модель колонны разделения продуктов каталитического крекинга позволяет рассчитывать выход продуктов после разделения газопродуктовой смеси в ректификационной колонне и производить подбор технологического режима блока ректификации установки каталитического крекинга.

### 3.8 Проверка разработанной модели реактора и колонны разделения на адекватность

Модель реактора каталитического крекинга была проверена на адекватность. Проверка выполнена при сравнении выходов продуктов с установки и групповых составов бензиновой фракции (табл.3.6).

Таблица 3.6 – Сравнение расчётных значений по групповому составу продуктов после реактора

Компонент	Содержание, % мас			
	Эксперимент	Расчет	Погрешность	
			Абсолютная	Относительная, %
Парафины ВМ	2,49	2,34	0,15	6,02
Парафины СрМ	2,33	2,49	0,16	6,87
Изопарафины	17,8	18,34	0,54	3,03
Олефины	11,71	11,26	0,45	3,84
Газ	16,46	16,17	0,29	1,76
Нафтены	6,56	6,21	0,35	5,34
Моноароматические углеводороды	20,45	19,53	0,92	4,50
Нафтены ВМ	1,85	1,83	0,02	1,08
Ароматика ВМ	15,41	15,56	0,15	0,97
Смолы	0,93	0,89	0,04	4,30
Кокс	4,28	4,53	0,25	5,84

Абсолютная погрешность расчета содержания групп углеводов не превышает 7 %, следовательно, модель реактора каталитического крекинга является адекватной и может применяться для прогнозных расчетов и оптимизации процесса КК. Проверка на адекватность модели колонны разделения продуктов КК проводилась при сравнении экспериментальных и расчетных данных

расходов продуктовых потоков блока ректификации. Результаты приведены в табл.3.7.

Таблица 3.7 – Сравнение расчётных значений по выходу продуктов колонны разделения с экспериментальными,  $\Delta$ - погрешность абсолютная, % - погрешность относительная, %

Поток установки, т/ч	Эксп.	Расчет	$\Delta$	%
Бензин	158,40	157,18	1,22	0,77
Легкий газойль	31,07	31,09	0,01	0,05
Тяжелый газойль	25,26	25,29	0,03	0,11
Жирный газ	45,03	46,21	1,18	2,62

Полученные результаты свидетельствуют о том, что модель колонны разделения продуктов КК может применяться для проведения расчетов выходов продуктов процесса КК.

### **3.9 Оценка влияния технологических параметров на выход продуктов процесса каталитического крекинга**

Разработанная модель реактора каталитического крекинга позволяет в зависимости таких важных технологических параметров, как температура катализатора после регенерации, кратность циркуляции катализатора, а так же состав сырья прогнозировать состав и выход светлых нефтяных фракций, являющихся продуктами установки КТ-1/1, значение октанового числа бензина КК и температуры процесса.

#### *Влияние температуры*

На разработанной модели в ходе исследований были проведены расчеты по исследованию влияния температуры катализатора после регенерации на выход и состав продуктов крекинга. Технологические параметры процесса и состав сырья при которых проводился расчет, представлены в таблицах 3.8, 3.9.

Расчеты проводились с изменением температуры катализатора в интервале 630–730 °С, что соответствует регламентным значениям установки. Кратность циркуляции катализатора была постоянной.

Таблица 3.8 – Параметры технологического режима реактора каталитического крекинга и состав сырья

Технологический режим	
Параметры процесса	Значение
Расход сырья на установку, м <sup>3</sup> /ч	378,22
Плотность г/см <sup>3</sup>	0,9044
Температура сырья на входе реактор, °С	303,7
Расход водяного пара на распыл сырья, кг/ч	2400
Расход пара в захватное устройство лифт-реактора, кг/ч	5498
Температура водяного пара	294
Температура регенерированного катализатора, °С	690,4
Кратность циркуляции катализатора	5,56
Давление, кгс/см <sup>2</sup>	1,438
Соотношение катализатор:сырье	5,56
Состав сырья	
Парафины ВМ	44,95
Нафтены ВМ	20,45
Ароматика ВМ	31,10

Таблица 3.9 – Основные технологические параметры работы колонны разделения

Параметр	Значение
Температура верха колонны, °С	136,00
Давление верха колонны, МПа	0,96
Температура низа в колонне, °С	340,85
Расход водяного пара в отпарную колонну, кг/ч	550,00
Температура низа отпарной колонны, °С	197,39
Температура острого орошения на входе в колонну, °С	37,10
Температура на 5-ой тарелке, °С	148,65
Температура паров на 28-й тарелке в колонне, °С	237,39

Результаты исследований приведены на рисунке 3.7. Из зависимости, показанной на рисунке 3.7 следует, что увеличение температуры катализатора после регенерации с 630 до 730 °С приведет к увеличению температуры процесса на 57,8 °С (с 486,6 до 544,4 °С).

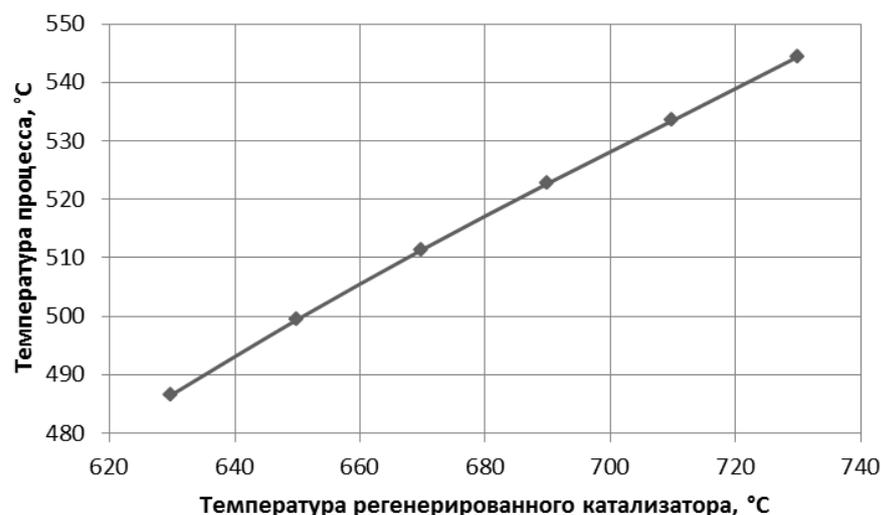


Рисунок 3.7 – Зависимость температуры процесса от температуры регенерированного катализатора.

С ростом температуры катализатора после регенерации увеличивается степень конверсии сырья КК с 44,9 до 94,7 % мас. (рисунок 3.8).

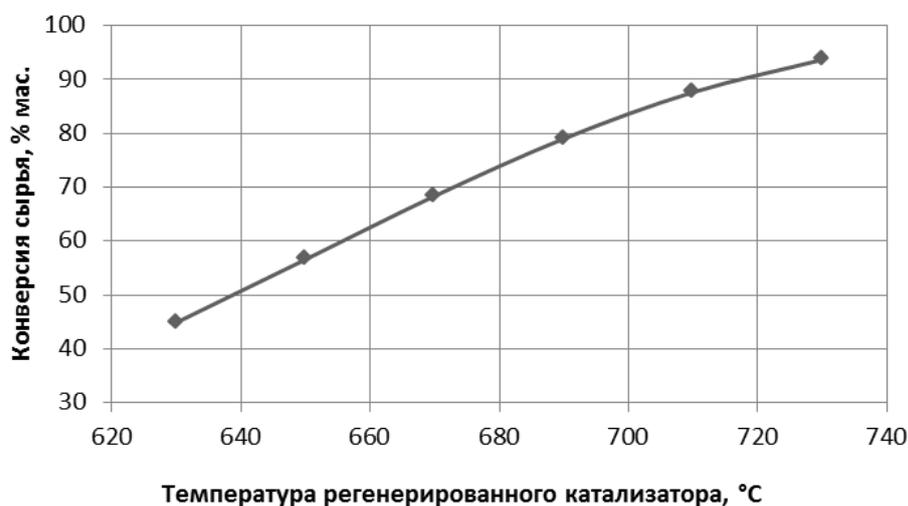


Рисунок 3.8 – Зависимость конверсии сырья от температуры катализатора после регенерации

При повышении температуры катализатора после регенерации до 710 °C выход бензина КК увеличивается до 59,41% мас. (рис.3.9), при дальнейшем повышении температуры катализатора выход бензина снижается в следствии

увеличения скоростей вторичных реакций, при которых бензиновая фракция крекируется с образованием газообразных продуктов.

При этом октановое число бензиновой фракции увеличивается (рис. 3.10) в следствии роста числа ароматических углеводородов в бензиновой фракции, обладающих высоким октановым числом.

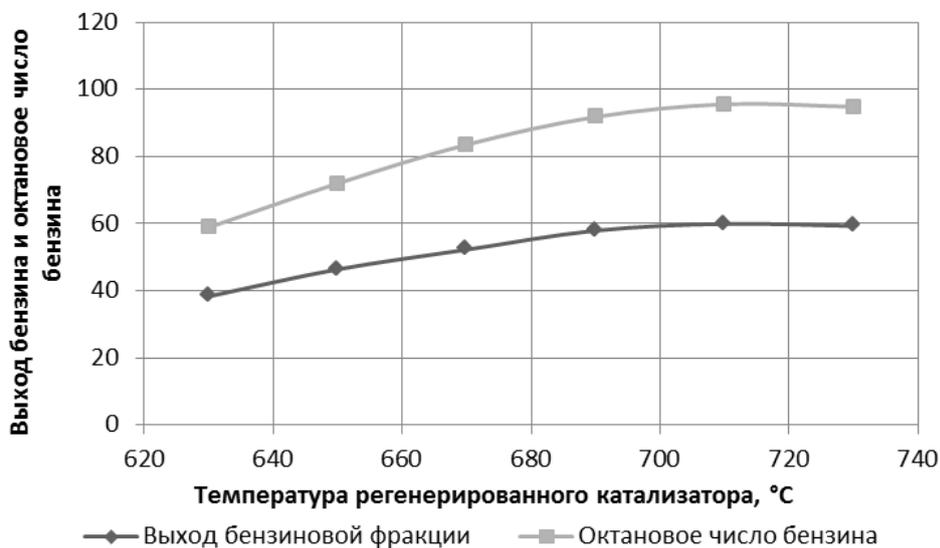


Рисунок 3.9 – Зависимость выхода и октанового числа бензиновой фракции от температуры катализатора после регенерации

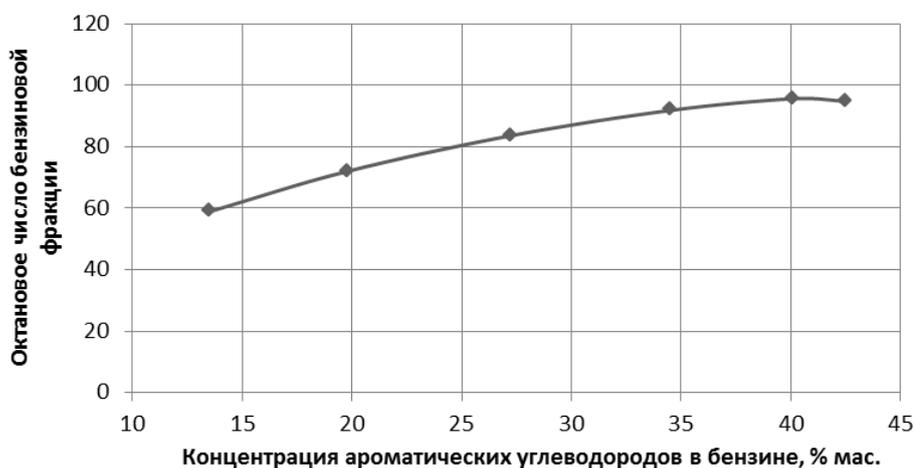


Рисунок 3.10 – Зависимость октанового числа бензина от содержания ароматических углеводородов в бензиновой фракции

С ростом температуры регенерированного катализатора возрастает и выход газа КК с 4,05 % мас. (при температуре процесса 486 °C) до 28,8 % мас. (при 544,4°C) (рис.3.11) в результате увеличения скоростей вторичных реакций,

протекающих при высоких температурах. При этом снижается выход легкого и тяжелого газойля (рис.3.12).

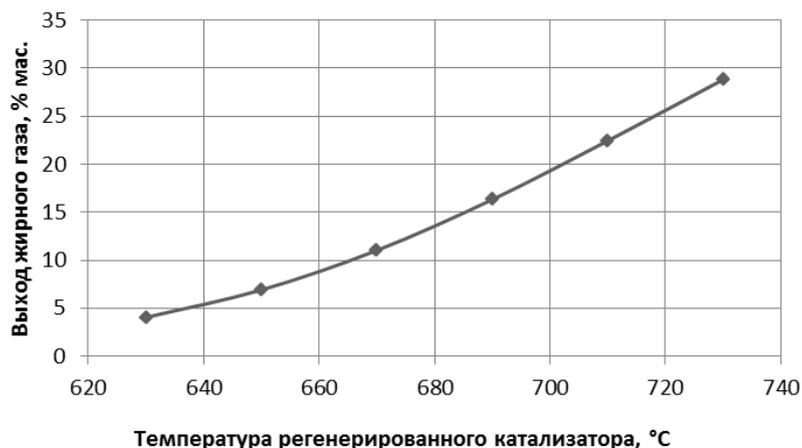


Рисунок 3.11 - Зависимость выхода жирного газа от температуры регенерированного катализатора

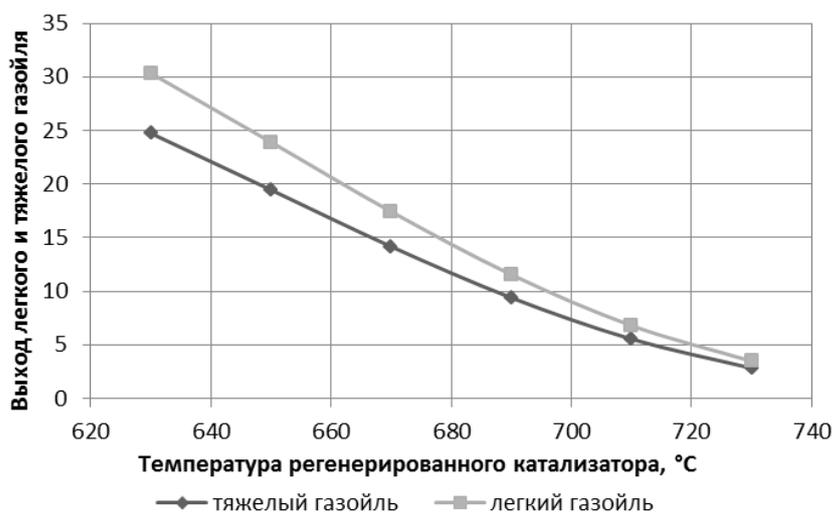


Рисунок 3.12 – Зависимость выхода легкого и тяжелого газойля от температуры регенерированного катализатора

Скорость реакций образования кокса с ростом температуры возрастает, поэтому при повышении температуры катализатора после регенерации увеличивается выход кокса с 2,42 до 4,99 % мас. (рис.3.13), при этом концентрация кокса на катализаторе крекинга так же растет (рис.3.14).

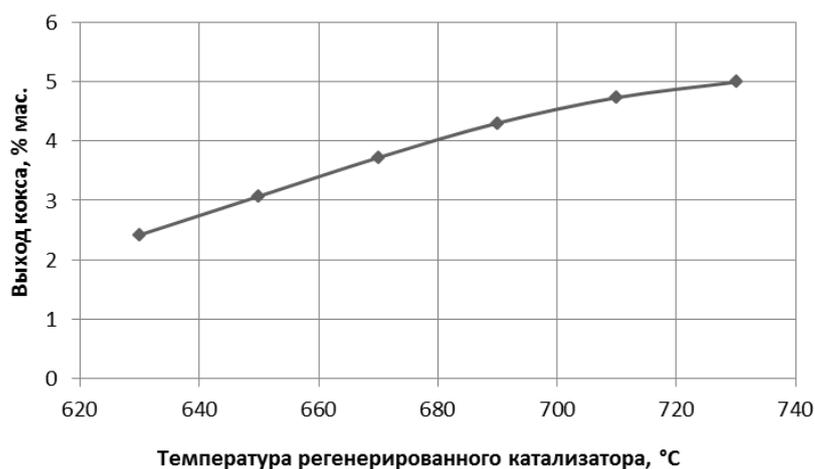


Рисунок 3.13 – Зависимость выхода кокса от температуры регенерированного катализатора

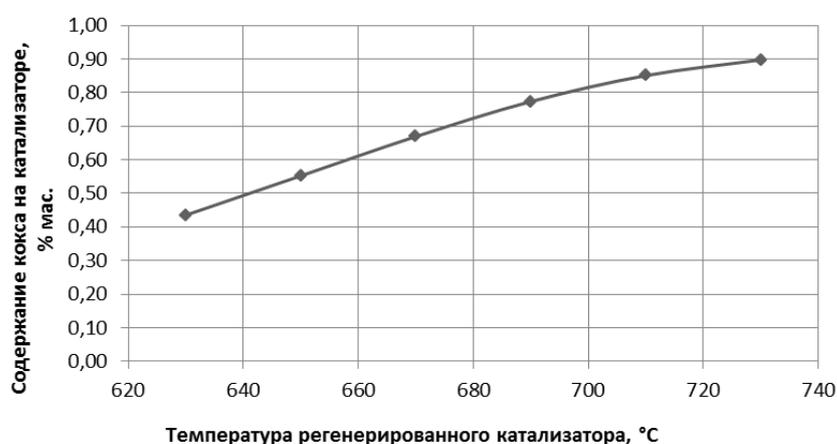


Рисунок 3.14 – Зависимость концентрации кокса на катализаторе крекинга от температуры регенерированного катализатора

По результатам проведенных исследований установлено, что увеличение температуры регенерированного катализатора с 630 до 730 °C при постоянном соотношении катализатор:сырье 5,56, способствует повышению температуры процесса с 486,6 до 544,4 °C, при этом увеличивается конверсия сырья с 44,9 до 94,6 % мас. Выход бензиновой фракции проходит через максимум и достигает максимального значения при температуре катализатора 710 °C.

Поэтому необходима оптимизация технологического режима с целью получения максимального выхода бензиновой фракции. Так при высокой входной температуре регенерированного катализатора добиться снижения температуры процесса можно путем снижения кратности циркуляции катализатора крекинга.

### *Влияние кратности циркуляции катализатора*

Помимо температуры катализатора после регенерации, состава сырья и количества кокса на катализаторе на тепловой баланс реактора КК существенное влияние оказывает кратность циркуляции катализатора, поступающего после регенерации в реактор.

Расчеты по влиянию кратности циркуляции катализатора на показатели процесса КК проведены при технологических параметрах и составе сырья, приведенным в табл. 3.8, 3.9. При этом кратность циркуляции изменялась в пределах от 5 до 8, а температура катализатора после регенерации была постоянной.

С ростом кратности циркуляции катализатора значительно возрастает температура процесса, ввиду увеличения расхода теплоносителя, поступающего в реактор. В связи с этим при увеличении кратности циркуляции от 5 до 8 возрастает равновесная температура сырья и катализатора (с 515,6 до 547,3 °С), что следует из рис. 3.15.

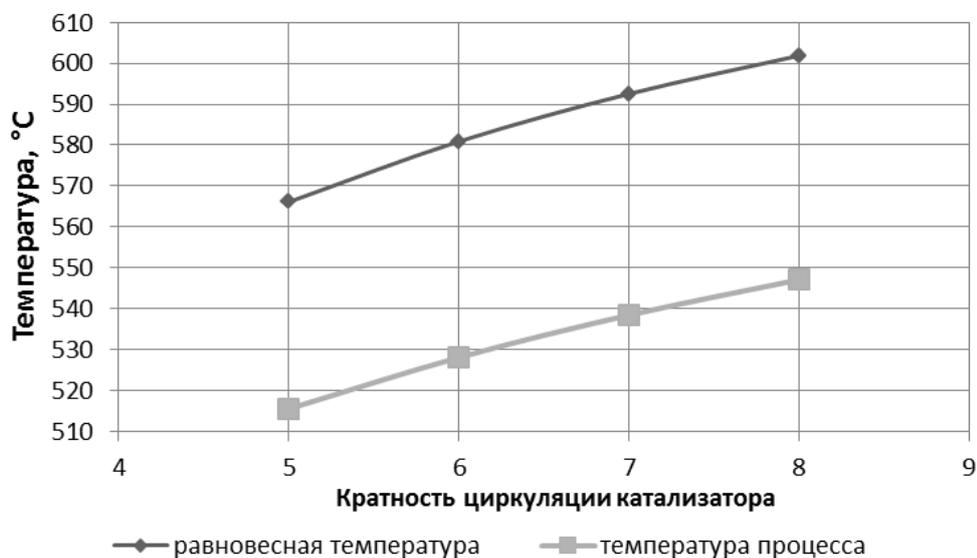


Рисунок 3.15— Зависимость равновесной температуры и температуры процесса от кратности циркуляции катализатора

С увеличением температуры процесса увеличивается конверсия сырья. При увеличении кратности циркуляции катализатора с 5 до 7 выход бензиновой фракции возрастает с 55,5,81 % мас. до 59,98 % мас., при дальнейшем увеличении кратности выход бензина понижается до 59,39 % мас. (рис.3.16), изменение

октанового числа в результате увеличения кратности циркуляции катализатора отображено на рис.3.17.

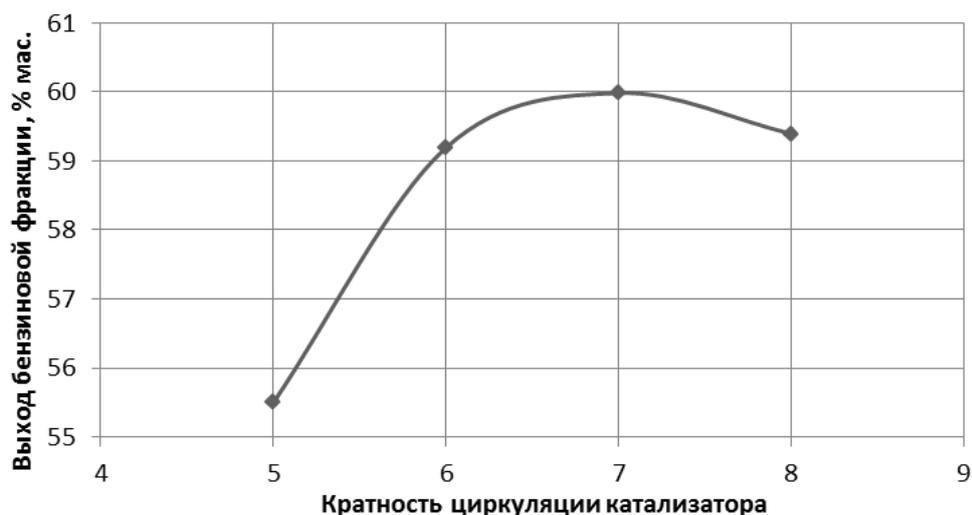


Рисунок 3.16 – Зависимость выхода бензиновой фракции от кратности циркуляции катализатора

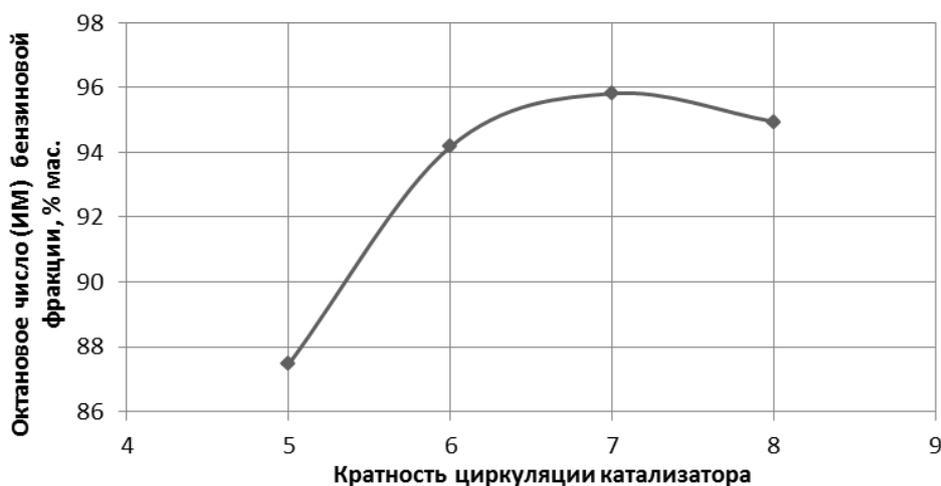


Рисунок 3.17 – Зависимость октанового числа бензина от кратности циркуляции катализатора

Выход газа и кокса при этом постоянно увеличиваются (рисунок 3.18, 3.19) вследствие протекания вторичных реакций крекинга с образованием газообразных продуктов и реакций поликонденсации и перераспределения водорода. При понижении кратности циркуляции катализатора количество кокса на катализаторе и глубина превращения сырья снижаются.

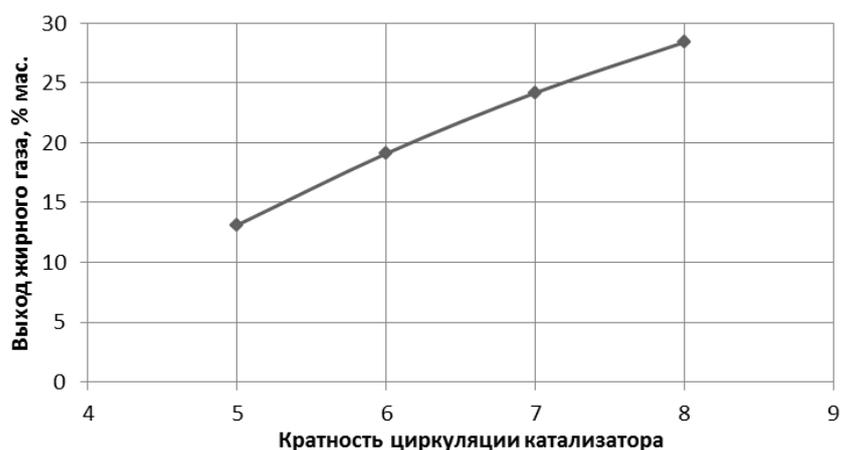


Рисунок 3.18 – Зависимость выхода жирного газа от кратности циркуляции катализатора

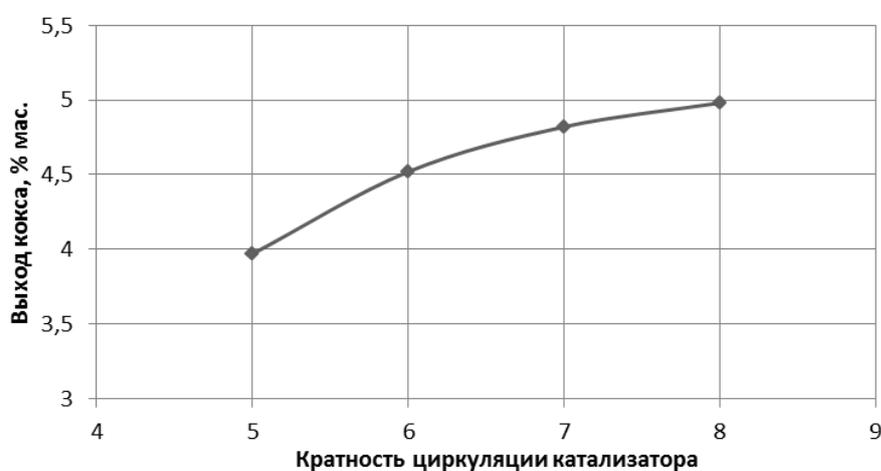


Рисунок 3.19 – Зависимость выхода кокса от кратности циркуляции катализатора

При этом при увеличении кратности циркуляции катализатора содержание кокса на катализаторе крекинга уменьшается с 0,79 до 0,62 % мас., несмотря на увеличение выхода кокса с 3,97 до 4,98 % мас. Это происходит по причине увеличения расхода катализатора в реактор.

В результате исследования влияние кратности циркуляции катализатора было установлено, что кратность циркуляции катализатора определяющим образом влияет на показатели процесса КК. Так при увеличении кратности циркуляции катализатора крекинга с 5 до 8, увеличивается температура процесса с 515,6 до 547,3 °С, что приводит к росту конверсии сырья, при этом выход бензина проходит через максимум, наибольший выход бензиновой фракции отмечен при поддержании кратности циркуляции катализатора на уровне 7.

### *Влияние состава сырья на показатели процесса каталитического крекинга*

Для оценки влияния группового состава вакуумного дистиллята на групповой состав бензиновой фракции, октановое число бензина и выходы нестабильного бензина, легкого и тяжелого газойля, жирного газа и кокса проведены расчеты с использованием разработанной математической модели реактора лифт-реактора каталитического крекинга. При проведении расчетов технологические параметры поддерживались на постоянном уровне и соответствовали данным, представленным таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Параметры технологического режима реактора каталитического крекинга

Параметры процесса	Значение
Расход сырья на установку, м <sup>3</sup> /ч	378,22
Плотность г/см <sup>3</sup>	0,9044
Температура сырья на входе реактор, °С	303,7
Расход водяного пара на распыл сырья, кг/ч	2400
Расход пара в захватное устройство лифт-реактора, кг/ч	5498
Температура водяного пара	294
Температура регенерированного катализатора, °С	690,4
Кратность циркуляции катализатора	5,56
Давление, кгс/см <sup>2</sup>	1,438

Для расчета были выбраны 4 типа сырья (таблица 3.11). Составы сырья подобраны таким образом, чтобы возможно было оценить влияние различных групп углеводородов на показатели процесса каталитического крекинга.

Таблица 3.11 – Состав сырья для расчета по модели, % мас

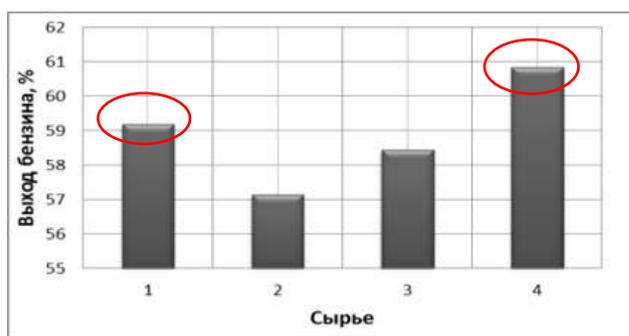
Групповой состав сырья	1	2	3	4
Парафиновые углеводороды, % мас	43,23	40,45	44,72	49,00
Нафтеновые углеводороды, % мас	23,50	18,40	20,34	23,50
Ароматические углеводороды, % мас	29,91	38,00	30,94	24,40
Смолы, % мас	3,37	3,15	4,00	3,10

Полученные результаты расчета по модели позволили проследить влияние групп углеводородов (парафины, нафтены, ароматические углеводороды и

смолы) на показатели процесса и рекомендовать оптимальные температурные условия эксплуатации лифт-реактора установки каталитического крекинга в зависимости от состава перерабатываемого сырья.

Результаты расчета представлены в виде диаграмм на рисунках 3.20, 3.21.

### Парафино-нафтеновое сырье



### Сырье с высоким содержанием ароматических углеводородов

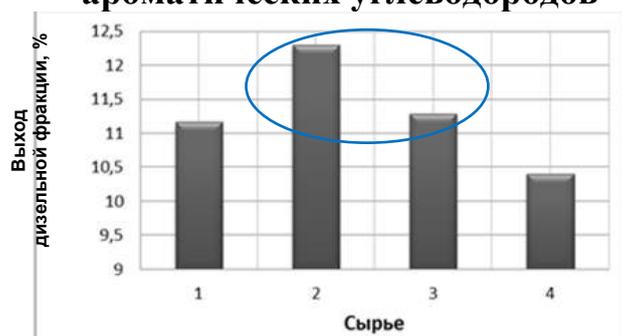


Рисунок 3.20 – Влияние состава сырья на выход бензиновой и дизельной фракций вакуумного дистиллята

Так, при работе на сырье с высоким содержанием высокомолекулярных парафинов и нафтенов (сырье 1 и 4), выход нестабильного бензина наибольший (59,2 и 60,8 %), бензин, при этом, характеризуется высоким октановым числом по моторному методу 83 и 84,5. Выход газообразных продуктов высокий (16,4 и 16,8 %), а количество легкого и тяжелого газойля, относительно других типов сырья, низкое (11,2 и 10,4 %).

При высокой концентрации ароматических углеводородов (38,0 % мас) и смол (4,0 % мас) в сырье каталитического крекинга (сырье 2,3), выход бензина ниже (57,2 и 58,5 %) и ниже значение октанового числа бензина по моторному методу (82 - 88,5), относительно других типов сырья. Кроме того, при работе на таком сырье наблюдается низкий выход газообразных продуктов (15,9 и 16,2%), высокий выход легкого (12,3 и 11,3 %) и тяжелого (10,0 и 9,2 %) газойля и кокса (4,5 и 4,8%).

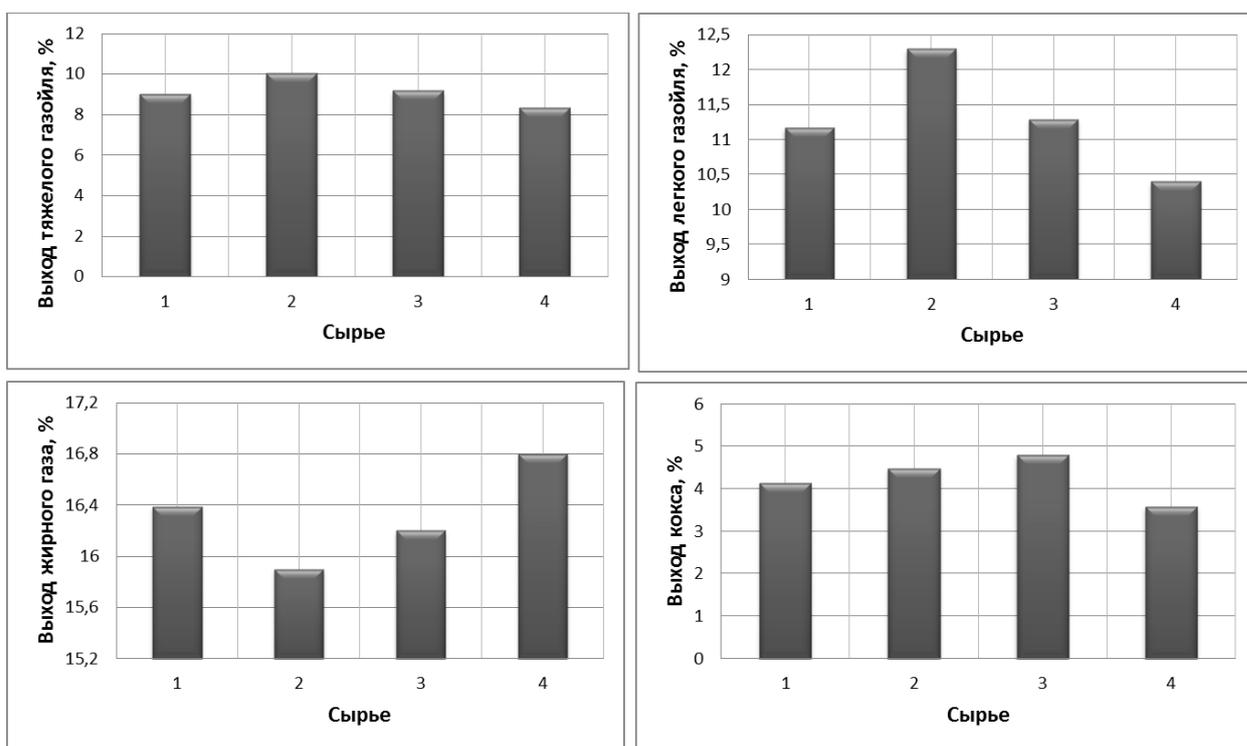


Рисунок 3.21 – Влияние состава сырья на выход легкого, тяжелого газойля, газа и кокса

Таким образом, сырье с высоким содержанием парафиновых углеводородов способствует увеличению выхода бензиновой фракции и ее октанового числа за счет протекания реакций крекинга и изомеризации парафиновых углеводородов, перераспределения водорода и dealкилирования высокомолекулярных нафтенов (сырье 1,4 на рисунке 3.20). В то же время, важно оптимизировать скорость переноса водорода, поскольку она способствует образованию ароматических углеводородов и, соответственно, кокса.

При высокой концентрации ароматических углеводородов и смол в сырье каталитического крекинга наблюдается высокий выход легкого и тяжелого газойлей, а также повышенный выход кокса, относительно других типов сырья, что может привести к несбалансированному температурному режиму, низкому выходу бензиновой фракции и газа, богатого пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций и, как следствие, не эффективной работе реакторного блока (сырье 2,3 на рисунке 3.21).

### *Влияние расхода шлама на показатели процесса*

Конверсия исходного сырья, выход и качество целевых продуктов определяются не только свойствами сырья и катализатора, условиями, типом реакционной системы, но и количеством и качеством рециркулирующих фракций.

На секции 200 установки КТ-1/1 организован возврат части шлама (не более 10 м<sup>3</sup>/ч) из колонны разделения в среднюю часть лифт-реактора. Шлам содержит в своем составе высокую долю полициклических ароматических углеводородов, что приводит к потере активности катализатора крекинга и снижению скорости вторичных реакций.

Благоприятным сырьем для получения высокого выхода бензиновой фракции и газа является сырье с высоким содержанием парафиновых и нафтеновых углеводородов, при переработке такого сырья выход кокса существенно ниже, чем при переработке сырья с высоким содержанием ароматических углеводородов. При этом количество образующегося кокса определяет тепло, выделяющееся при выжиге кокса с поверхности катализатора, а соответственно и тепловой режим системы «лифт-реактор – регенератор».

Так, при работе на сырье № 4 наблюдается низкое содержание кокса (3,6 %), поэтому при прохождении следующего цикла температура катализатора на выходе из регенератора будет ниже, как следствие этого ниже будет и конверсия сырья. Вместе с тем, при работе на сырье, характеризующимся повышенным содержанием смол (4,0 % мас) выход кокса составил 4,8 %.

Данный процесс можно регулировать изменением кратности циркуляции катализатора, увеличением расхода циркулирующего тяжелого остатка, увеличением нагрузки по коксу, а также подъемом температуры сырья на входе в лифт-реактор.

На рисунке 3.22 представлена зависимость изменения количества кокса в реакторе от температурного режима реактора для двух типов сырья. Сырье № 4 характеризуется высоким содержанием парафиновых и нафтеновых углево-

дородов, сырье №3 высоким содержанием фракции ароматических углеводородов и смол.

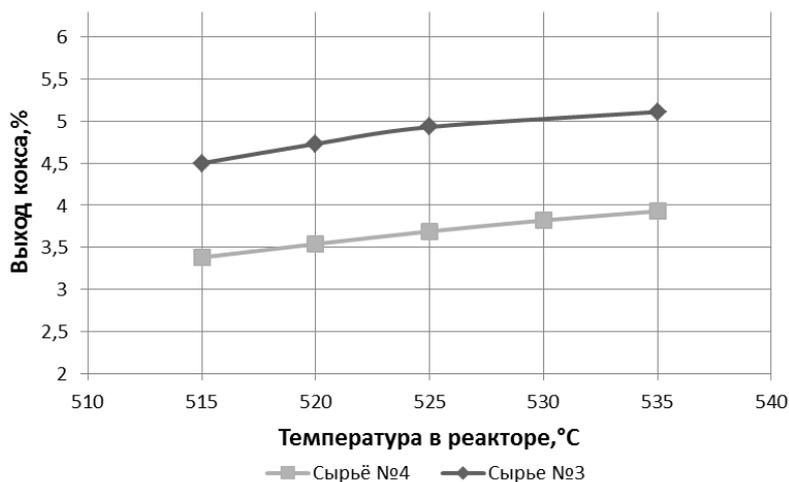


Рисунок 3.22 – Влияние состава сырья на выход бензиновой и дизельной фракций вакуумного дистиллята

Повышение температуры в процессе каталитического крекинга для сырья № 4 до 535 °C обеспечивает незначительное увеличение количества кокса до 3,9 %. В данном случае рекомендацией является увеличение расхода циркулирующего тяжелого остатка с целью увеличения коксовой нагрузки в лифт-реакторе каталитического крекинга и регенераторе.

Согласно рисунку 3.23, поддержание расхода тяжелого остатка в лифт-реактор на уровне 10 м<sup>3</sup>/ч обеспечивает увеличение количества кокса в лифт-реакторе вследствие протекания реакций поликонденсации с участием тяжелых углеводородов (ароматические углеводороды и смолы). При увеличении температуры процесса с 521,4 °C до 530,0 °C количество кокса в процессе каталитического крекинга возрастает с 3,6 % до 4,2 %.

Таким образом при поддержании расхода тяжелого остатка в лифт-реактор на уровне 10 м<sup>3</sup>/ч и организации температуры процесса на уровне 525 °C (поддержание кратности циркуляции катализатора на уровне 5,7) будет наблюдаться увеличение концентрации кокса до 4,0 % и повышение выхода высокооктанового бензина (рисунок 3.24) с 60,1 до 62,7 % (октановое число

бензина по моторному методу – 87 п.), при этом выход жирного газа, богатого пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракцией составит 18,3 % на сырье.

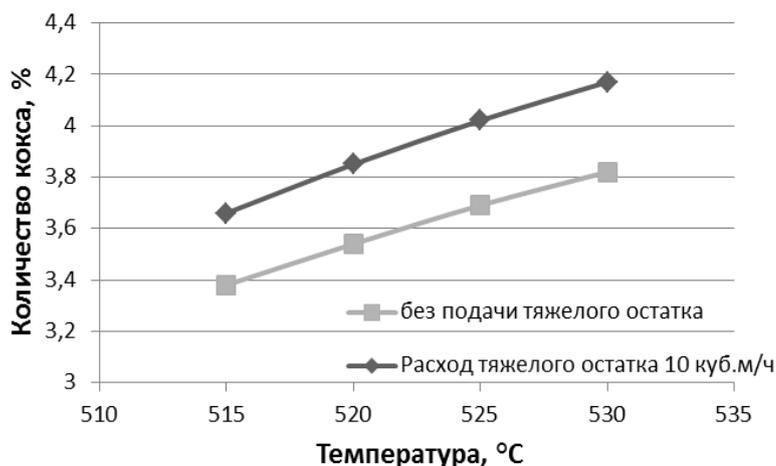


Рисунок 3.23 – Зависимость выхода кокса от температуры процесса каталитического крекинга

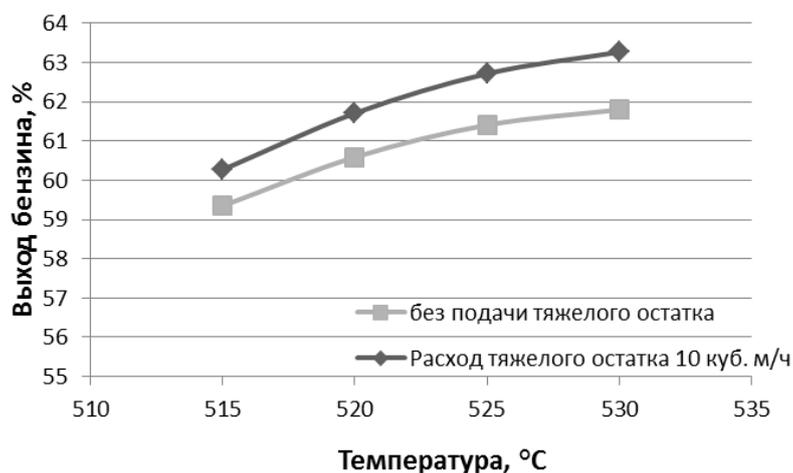


Рисунок 3.24 – Зависимость выхода бензина от температуры процесса каталитического крекинга

### 3.10 Прогнозирование выхода продуктов каталитического крекинга с учетом состава перерабатываемого сырья

Для прогнозирования выхода продуктов каталитического крекинга с учетом состава перерабатываемого сырья был произведен расчет группового состава продуктов каталитического крекинга с применением разработанной математической модели реактора КК. Групповой состав углеводородов на выходе

из реактора служил исходными для расчета колонны разделения продуктов крекинга в HYSYS.

С целью увеличения выхода бензиновой фракции проведены расчеты на модели процесса каталитического крекинга для двух типов сырья:

Сырье №1 – характеризуется высоким содержанием парафино-нафтеновой фракции (соотношение парафиновых к ароматическим углеводородам 2,4);

Сырье №2 – характеризуется высоким содержанием ароматических углеводородов (соотношение парафиновых к ароматическим углеводородам 1,56).

Составы сырья приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Состав сырья для расчета на модели

<b>Группа углеводородов</b>	<b>Сырье №1</b>	<b>Сырье №2</b>
Парафины и нафтены	68,1	58,6
Ароматические углеводороды	28,4	37,6
Смолы	3,5	3,8
Соотношение парафинов и нафтенов	2,4	1,56

Параметры технологического режима при расчёте на модели представлены в таблице 3.8, 3.9.

Выполненные расчеты позволили спрогнозировать выход продуктов КК в зависимости от состава перерабатываемого сырья и технологического режима работы реактора каталитического крекинга и позволили рекомендовать технологические режимы для увеличения выхода бензиновой фракции в зависимости от состава перерабатываемого сырья.

Определено, что при работе на сырье, содержащем большее количество парафинов и нафтенов (сырье №1) выход бензиновой фракции (3816 т/сут) с октановым числом ИМ 92,19 и жирного газа (1072 т/сут) выше, чем при работе на сырье, содержащем большее количество фракции ароматических углеводородов (3703 (ОЧИМ-92,06) и 1035 т/сут)).

Для увеличения выхода бензиновой фракции предложено регулировать температуру процесса в интервале 525-535 °С, в зависимости от состава перерабатываемого сырья.

Увеличение выхода бензиновой фракции можно добиться увеличением температуры процесса каталитического крекинга с 521,6 до 535,0 °С (за счет увеличения кратности циркуляции катализатора до 7,0 при температуре регенерированного катализатора 690 °С) – для сырья №1 и с 521,6 до 537,2 °С – для сырья №2, что обеспечивает увеличение выхода бензиновой фракции на 318,48 т/сут для сырья №1 и 380,4 т/сут для сырья №2 (рисунок 3.25).

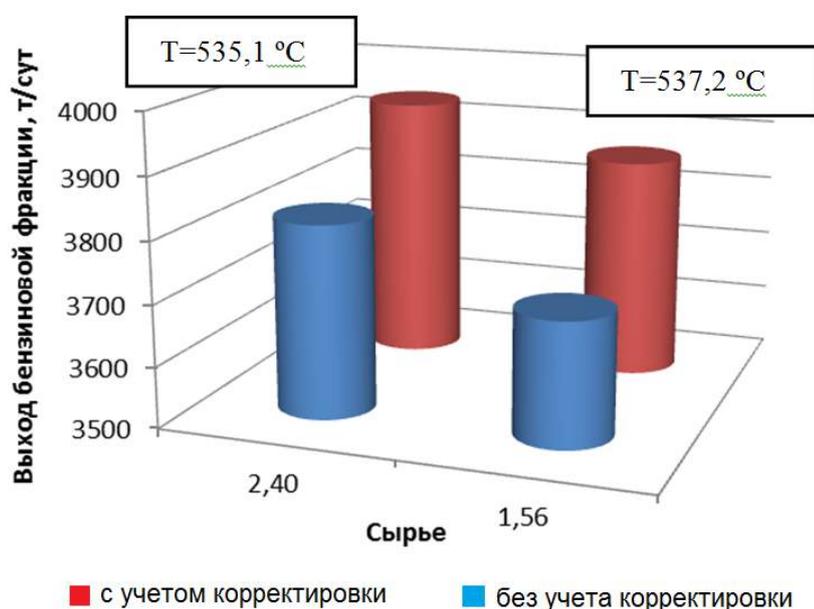


Рисунок 3.25 – Зависимость выхода бензиновой фракции от кратности циркуляции катализатора

Применение модели колонны разделения продуктов КК совместно с моделью реактора процесса при прогнозировании выходов продуктов КК с установки КТ-1/1 позволяет комплексно рассматривать технологию каталитического крекинга и учитывать влияние не только технологических параметров работы лифт-реактора, но и режим работы колонны ректификации на количественный и качественный состав продуктов.

#### **4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

Проблемы эффективного ресурсопотребления и ресурсосбережения всегда являлись достаточно актуальными. Все технологические процессы сопровождаются потреблением первичных ресурсов, таких как земля, вода, воздух, топливо (энергия), материальные и трудовые ресурсы. Формирование и реализация стратегии ресурсосбережения на всех уровнях управления – один из важнейших вопросов стратегического менеджмента, так как ресурсоемкость является второй стороной товара, когда первой является его качество.

Оценка коммерческой ценности разработки является необходимым условием при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов.

Компьютерные моделирующие системы процессов глубокой переработки нефти являются востребованным продуктом на рынке моделирующих систем, так как они позволяют проводить мониторинг процессов переработки нефти, прогнозный расчет и, как следствие, оптимизацию процесса. Оптимизация позволяет повысить эффективность работы установок на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ), снизить ресурсопотребление и увеличить глубину переработки сырья.

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

Достижение цели обеспечивается решением задач:

- оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований;
- планирование научно-исследовательских работ;
- определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.

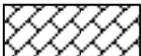
#### 4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

##### *Потенциальные потребители результатов исследования*

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

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

Рисунок 4.1 - Карта сегментирования рынка услуг по разработке КМС:

-  – «Тюменьгипротранс», г. Тюмень
-  – «Самара НИПИ нефть», г. Самара
-  – «Институт проблем нефти и газа РАН», г.Москва

##### *Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения*

На сегодняшний день лидерами на рынке компьютерных моделирующих систем являются зарубежные компании «KBC Advanced Technologies» и «Aspen Tech». Программные продукты, выпускаемые данными компаниями позволяют моделировать процессы в области промышленной подготовки нефти и газа, нефтепереработки и нефтехимии. Недостатком программных продуктов явля-

ется отсутствие чувствительности к изменению состава сырья, а в следствии этого и отсутствие прогнозирующей способности.

В табл.4.1 представлена оценочная карта для сравнения конкурентных программных разработок.

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

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б <sub>ф</sub>	Б <sub>к1</sub>	Б <sub>к2</sub>	К <sub>ф</sub>	К <sub>к1</sub>	К <sub>к2</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Технические критерии оценки ресурсоэффективности</b>							
1. Повышение производительности труда пользователя	0,1	5	4	3	0,5	0,4	0,3
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,18	5	3	3	0,9	0,54	0,54
3. Надежность	0,05	5	4	3	0,25	0,2	0,15
4. Простота эксплуатации	0,1	5	3	3	0,5	0,3	0,3
5. Качество интеллектуального интерфейса	0,09	5	3	3	0,45	0,27	0,27
<b>Экономические критерии оценки эффективности</b>							
1. Конкурентоспособность продукта	0,07	5	4	3	0,35	0,28	0,21
2. Уровень проникновения на рынок	0,07	4	5	5	0,28	0,35	0,35
3. Цена	0,07	5	4	4	0,35	0,28	0,28
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,08	5	5	5	0,4	0,4	0,4
5. Послепродажное обслуживание	0,06	5	3	2	0,3	0,18	0,12
6. Финансирование научной разработки	0,03	4	5	4	0,12	0,15	0,12
7. Срок выхода на рынок	0,04	5	4	4	0,2	1,16	0,16
8. Наличие сертификации разработки	0,06	4	5	4	0,24	0,3	0,24
<b>Итого</b>	<b>1</b>	<b>62</b>	<b>52</b>	<b>46</b>	<b>4,84</b>	<b>3,81</b>	<b>3,44</b>

Предлагаемый продукт лидирует по таким весомым критериям как «Повышение производительности труда пользователя», «Удобство в эксплуатации»

(соответствует требованиям потребителей)», «Качество интеллектуального интерфейса», «Простота эксплуатации» и «Цена». Данные конкурентные преимущества помогут предлагаемому программному продукту завоевать доверие покупателя и оставаться на рынке.

Помимо преимуществ выявлены и недостатки предлагаемого продукта, такие как «Надежность» и «Срок выхода на рынок».

### SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта (табл.4.2).

Таблица 4.2 – Матрица SWOT

	<p><b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b>  С1. Заявленная экономичность и энергоэффективность технологии.  С2. Экологичность технологии.  С3. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями.  С4. Наличие бюджетного финансирования.  С5. Квалифицированный персонал.</p>	<p><b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b>  Сл1. Отсутствие у потенциальных потребителей квалифицированных кадров  Сл2. Отсутствие инженеринговой услуги, способной обучить работать в рамках проекта  Сл3. Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца  Сл4. Большой срок поставок материалов и комплектующих, используемых при проведении научного исследования</p>
<p><b>Возможности:</b>  В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ  В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт  В3. Снижение таможенных пошлин на сырье и материалы, используемые при научных исследованиях  В4. Повышение стоимости конкурентных разработок</p>	<p>Разработка математической модели процесса каталитического крекинга с целью получения готового продукта с конкурентными преимуществами с оптимальной себестоимостью, высоким качеством и инженеринговой услугой</p>	<p>1. Повышение квалификации кадров у потенциальных потребителей  2. Создание инженеринговой услуги с целью обучения работе с готовым продуктом  3. Приобретения необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца  4. Сокращение поставок или смена поставщика</p>

#### Продолжение таблицы 4.2

<p><b>Угрозы:</b>          У1.Отсутствие спроса на новые технологии производства          У2.Развитая конкуренция технологий производства          У3.Введение дополнительных государственных требований к сертификации продукции</p>	<p>1.Продвижение программы с целью создания спроса          2.Создание конкурентных преимуществ готового продукта          3.Сертификация и стандартизация продукта</p>	<p>1.Повышение квалификации кадров у потенциальных потребителей          2.Создание инжиниринговой услуги с целью обучения работе с готовым продуктом          3.Приобретения необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца          4.Сокращение поставок или смена поставщика          5. Продвижение программы с целью создания спроса          6.Создание конкурентных преимуществ готового продукта          7.Сертификация и стандартизация продукта</p>
---	---	--

Результаты SWOT-анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках научно-исследовательского проекта. Данный анализ показал направление, по которому целесообразно развивать проект, его сильные стороны и возможности роста.

#### *Оценка готовности проекта к коммерциализации*

Показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 - Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	5	4
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	5
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	3
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	4

Продолжение таблицы 4.3

6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	4
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	4
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	4
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	4	5
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	5
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	3
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	4	5
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	1	4
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	3	4
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	4	5
	<b>ИТОГО БАЛЛОВ</b>	52	63

По результатам оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации установлено, что перспективность данной разработки выше среднего и для её успешной реализации необходимо:

- Проработать вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок
- Проработать вопросы финансирования коммерциализации научной разработки

*Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования*

На основании анализа методов коммерциализации проекта, а также с учётом степени готовности разработки, для успешного продвижения компьютерной моделирующей системы процесса каталитического крекинга наиболее эффективным методом является инжиниринг, так как уже на данной стадии имеются предприятия – партнёры, заинтересованные в разработке и внедрении

данного проекта. На данной стадии проводится работа по повышению эффективности работы установки каталитического крекинга вакуумного газойля одного из крупнейших НПЗ России.

## 4.2 Инициация проекта

**1. Цели и результаты проекта.** Целью проекта является определение оптимального технологического режима для получения максимального выхода бензиновой фракции при переработке вакуумного дистиллята на установке каталитического крекинга с учетом состава перерабатываемого сырья.

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта (табл.4.4, 4.5). Данная информация закрепляется в Уставе проекта.

Таблица 4.4 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Один из крупнейших НПЗ России	Оптимизация/усовершенствование существующей технологии
	Прогнозирование работы установки
	Рекомендации по ведению процесса

Таблица 4.5 – Цели и результат проекта

<b>Цели проекта:</b>	Разработка математической модели процесса каталитического крекинга с целью определения эксплуатационных показателей работы установки, определения текущих и оптимальных режимов ее работы, а также прогнозирования работы установки в отчетном периоде.
<b>Ожидаемые результаты проекта:</b>	Повышение эффективности работы установки каталитического крекинга. Сокращение энерго- и ресурсозатрат. Увеличение срока службы катализатора после регенерации.

Продолжение таблицы 4.5

<b>Критерии приемки результата проекта:</b>	Соответствие модели реальному процессу.
<b>Требования к результату проекта:</b>	<b>Требование:</b>
	Адекватность результатов полученных путем расчета на математической модели. Чувствительность к изменению входных параметров (состава сырья, кратности циркуляции катализатора, подачи водяного пара и т.д.). Экономичность – затраты на создание модели должны быть оправданы её эффективной работой.

**2. Организационная структура проекта.** В таблице 4.6 представлена информация об участниках рабочей группы проекта.

Таблица 4.6 – Рабочая группа проекта

<b>ФИО, основное место работы, должность</b>	<b>Роль в проекте</b>	<b>Функции</b>	<b>Трудо- затраты, час.</b>
Ивашкина Е.Н.	Научный руководитель проекта	Координация деятельности проекта. Разработка графика выполнения работ. Распределение обязанностей между исполнителями проекта. Контроль качества и сроков выполнения проекта. Продвижение проекта.	210
Назарова Г.Ю,	Эксперт проекта	Составление и организация этапов работы. Выдача задания специалисту по проекту. Контроль качества и сроков выполнения заданий специалистом. Координация программирования. Консультирование по химико-физическим основам и технологии процесса. Проверка и направление отчетов по текущему проекту научному руководителю.	700
Киселёва С.В.	Специалист по проекту	Программирование, проверка результатов расчета модели на адекватность, составление отчетов по разработке проекта.	1 400
<b>ИТОГО:</b>			<b>2 310</b>

### 3. Ограничения и допущения проекта.

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а так же «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта. В таблице 4.7 представлены ограничения проекта.

Таблица 4.7 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	280746,9 руб.
3.1.1. Источник финансирования	1. НИ ТПУ 2. НПЗ
3.2. Сроки проекта:	01.09.16-31.05.16
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	10.09.16
3.2.2. Дата завершения проекта	31.05.16

### 4.3 Планирование научно-исследовательских работ

#### *Структура работ в рамках научного исследования*

Перечень этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в табл. 4.8.

Таблица 4.8 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Выбор направления исследований	Руководитель, магистрант
	3	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, магистрант
Теоретические и экспериментальные исследования	4	Изучение литературы, составление формализованной схемы превращений	Магистрант, инженер
	5	Разработка математической модели	магистрант, лаборант, руководитель
	6	Расчет на разработанной математической модели	Магистрант
	7	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Магистрант

Продолжение таблицы 4.8

Обобщение и оценка результатов	8	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель
	9	Определение целесообразности проведения ОКР	Руководитель
<i>Проведение ОКР</i>			
Оформление отчета по НИР (комплекта документации по ОКР)	10	Составление пояснительной записки	Магистрант , руководитель
	11	Сдача работы на рецензию	Магистрант
	12	Подготовка к защите дипломной работы	Магистрант
	13	Защита дипломной работы	Магистрант , руководитель

*Определение трудоемкости выполнения работ*

Ожидаемая трудоемкость выполнения:

$$t_{\text{ож}i} = \frac{3t_{\text{min}i} + 2t_{\text{max}i}}{5} \quad (4.1)$$

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

$t_{\text{min}i}$  – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{\text{max}i}$  – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Продолжительность каждой работы в рабочих днях:

$$T_{pi} = \frac{t_{\text{ож}i}}{q_i} \quad (4.2)$$

где  $T_{pi}$  – продолжительность одной работы, раб. дн.;

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

*Разработка графика проведения научного исследования*

Диаграмма Ганта

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} \quad (4.3)$$

$$T_{\text{ки}} = T_{\text{pi}} \cdot k_{\text{кал}} \quad (4.4)$$

где  $T_{\text{ки}}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в календарных днях;

$T_{\text{pi}}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$  – коэффициент календарности.

Временные показатели проведения научного исследования приведены в табл.4.9.

Таблица 4.9 – Временные показатели проведения научного исследования

№	Наименование работ	Трудоемкость работ									Исполнители		
		$t_{\text{min}}$ , чел-дни			$t_{\text{max}}$ , чел-дни			$t_{\text{ож}}$ , чел-дни					
		Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	Составление и утверждение технического задания	1	1	1	5	5	5	2,6	2,6	2,6	Р	Р	Р
2	Выбор направления исследований	3 3	3 3	3 3	5 5	5 5	5 5	3,8 3,8	3,8 3,8	3,8 3,8	Р М	Р М	Р М
3	Календарное планирование работ по теме	1 1	1 1	1 1	7 7	7 7	7 7	3,4 3,4	3,4 3,4	3,4 3,4	Р М	Р М	Р М
4	Изучение литературы, составление формализованной схемы преобразований	30 10	40 15	20 6	90 30	90 45	60 15	54 18	60 27	36 9,6	М И	М И	М И
5	Разработка математической модели	30 15 10	50 30 15	40 20 5	100 60 25	80 45 35	60 35 30	58 33 16	62 36 23	48 26 15	М Р Л	М Р Л	М Р Л
6	Расчет на разработанной математической модели	14	14	14	30	30	30	20,4	20,4	20,4	М	М	М

Продолжение таблицы 4.9

7	Сопоставление резуль-	10	10	10	20	20	20	14	14	14	М	М	М
---	-----------------------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	---	---	---

	татов экспериментов с теоретическими исследованиями												
8	Оценка эффективности полученных результатов	5	5	5	7	7	7	5,8	5,8	5,8	Р	Р	Р
9	Определение целесообразности проведения ОКР	1	1	1	3	3	3	1,4	1,4	1,4	Р	Р	Р
10	Составление пояснительной записки	14 5	14 5	14 5	30 14	30 14	30 14	20,4 8,6	20,4 8,6	20,4 8,6	М Р	М Р	М Р
11	Сдача работы на рецензию	4	4	4	7	7	7	5,2	5,2	5,2	М	М	М
12	Подготовка к защите дипломной работы	5	5	5	7	7	7	5,8	5,8	5,8	М	М	М
13	Защита дипломной работы	1 1	1 1	1 1	2 2	2 2	2 2	1,4 1,4	1,4 1,4	1,4 1,4	М Р	М Р	М Р

где: Р – руководитель; М – магистрант; И – инженер; Л – лаборант

График проведения НИОКР представлен в Приложении В.

#### 4.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_m = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{расxi} \quad (4.5)$$

где  $m$  – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$N_{расxi}$  – количество материальных ресурсов  $i$ -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м<sup>2</sup> и т.д.);

$C_i$  – цена приобретения единицы  $i$ -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м<sup>2</sup> и т.д.);

$k_T$  – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

Все материальные затраты приведены в табл.4.11.

Таблица 4.11 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество			Цена за ед. с НДС, руб.			Затраты на материалы, (З <sub>м</sub> ), руб.		
		Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Тетрадь	шт.	2	1	3	15	15	15	36	18	54
Ручка	шт.	3	2	4	10	10	10	36	24	48
Карандаш	шт.	1	2	1	7	7	7	8,4	16,8	8,4
Картридж для принтера	мл	100	150	100	4	4	4	480	720	480
Бумага	листов	500	600	500	0,6	0,6	0,6	360	432	360
Итого								920,4	1210,8	950,4

*Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ*

Расчет затрат на электроэнергию определяется по формуле:

$$E_3 = \sum N_i * T_3 * C_3 \quad (4.6)$$

где  $N_i$  - мощность электроприборов по паспорту, кВт;

$T_3$  - время использования электрооборудования, час;

$C_3$  - цена одного кВт\*ч, руб.

$C_3 = 2,7$  руб/ кВт\*ч

Расчет затрат на специальное оборудование и электроэнергию приведены в табл.4.12., на приобретение программного обеспечения (ПО) в табл.4.13.

Таблица 4.12 – Расчет затрат на оборудование для научных работ

Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования с НДС, руб.	Мощность прибора, $N_i$ , Вт	Сумма затрат на электроэнергию, $E_3$ , руб	Общая стоимость оборудования, руб.
Компьютер	1	27000	0,375	2187	27000
Струйный принтер	1	3000	0,025	24,3	3000
Итого:				2211,3	30000

Таблица 4.13 – Расчет бюджета затрат на приобретение программного обеспечения для научных работ

Наименование ПО			Стоимость ПО с НДС, руб.		
Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Microsoft office	Microsoft office	Microsoft office	1557	1557	1557
-	Aspen HYSYS	Delphi	0	31200	0
Итого:			1557	32757	1557

### *Основная заработная плата исполнителей темы*

В таблице 4.14 представлен баланс рабочего времени.

Таблица 4.14 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Научный руководитель проекта	Эксперт проекта	Специалист по проекту
Календарное число дней	274	274	274
Количество нерабочих дней - выходные дни - праздничные дни	90	90	90
Потери рабочего времени - отпуск - невыходы по болезни	30	30	10
Действительный годовой фонд рабочего времени	154	154	174

Расчет Заработной платы по тарифу (окладам) представлен в табл.4.15.

Таблица 4.15 – Основная заработная плата исполнителей

Исполнители	Исполнители по категориям	Продолжительность работы, мес.			Заработная плата по окладам, тыс.руб.			Заработная плата по окладам за весь период работы, тыс.руб.		
		Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Магистрант		6	6	6	2,6	2,6	2,6	15,6	15,6	15,6
Руководитель	доцент к.т.н.	6	6	6	15	15	15	90	90	90
Лаборант	4 кат.	2	2	1	10	10	10	20	20	10
Инженер	к.т.н.	1	1	1	13	13	13	13	13	13

### *Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)*

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФР) и медицинского страхования (ФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина начислений:

$$Z_{нач} = Z_{окл} \cdot 1,3 \quad (4.7)$$

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot Z_{\text{окл}} \quad (4.8)$$

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в табл.4.16.

Таблица 4.16 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Заработная плата по окладам, тыс.руб.			Начисления, тыс. руб.		
	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Руководитель проекта	90	90	90	117	117	117
Лаборант	20	20	10	26	26	13
Инженер	13	13	13	16,9	16,9	16,9
Итого:	123	123	113	159,9	159,9	146,9
Социальные отчисления:						
	ПФР (22%)	ФСС (2,9%)	ФОМС (5,1%)	Страхование по клас- су опасности (0,5%)	Итого	
Исполнение 1	35,178	8,1549	4,6371	0,7995	48,7695	
Исполнение 2	35,178	8,1549	4,6371	0,7995	48,7695	
Исполнение 3	32,318	7,4919	4,2601	0,7345	44,8045	

#### *Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта*

Величина накладных расходов определяется по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = (\text{сумма статей } 1 \div 7) \cdot k_{\text{нр}}, \quad (4.9)$$

где  $k_{\text{нр}}$  – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величина коэффициента накладных расходов принята 16%.

Бюджет затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в табл. 4.17.

Таблица 4.17 – Расчет бюджета затрат НИИ

Наименование статьи	Сумма, руб.		
	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Материальные затраты НИИ	920,4	1210,8	<b>950,4</b>
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	30000	30000	<b>30000</b>
3. Затраты на электроэнергию	2211,3	2211,3	<b>2211,3</b>
4. Затраты на ПО	1557	32757	<b>1557</b>

Продолжение таблицы 4.17

5. Затраты на заработную плату	175500	175500	<b>162500</b>
6. Социальные отчисления	48769,5	48769,5	<b>44804,5</b>
7. Накладные расходы	41433,31	46471,78	<b>38723,71</b>
8. Бюджет затрат НИИ	283426,5	336920,4	<b>280746,9</b>

#### 4.5 Организационная структура проекта

Для данного научно-исследовательского проекта наиболее подходящей является проектная организационная структура (таблица 4.18).

Таблица 4.18 - Выбор организационной структуры проекта

Критерии выбора	Функциональная	Матричная	Проектная
Степень неопределенности условий реализации проекта	Низкая	Высокая	<b>Высокая</b>
Технология проекта	Стандартная	Сложная	<b>Новая</b>
Сложность проекта	Низкая	Средняя	<b>Высокая</b>
Взаимозависимость между отдельными частями проекта	Низкая	Средняя	<b>Высокая</b>
Критичность фактора времени (обязательства по срокам завершения работ)	Низкая	Средняя	<b>Высокая</b>
Взаимосвязь и взаимозависимость проекта от организаций более высокого уровня	Высокая	Средняя	<b>Низкая</b>

#### 4.6 Оценка сравнительной эффективности исследования

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

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} \quad (4.9),$$

где  $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$  – интегральный финансовый показатель разработки;

$\Phi_{pi}$  – стоимость  $i$ -го варианта исполнения;

$\Phi_{\text{max}}$  – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

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

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в табл.4.19.

Таблица 4.19 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии \ Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Способствует росту производительности труда	0,1	3	5	5
2. Удобство в эксплуатации	0,15	3	4	5
3. Энергосбережение	0,15	4	4	4
4. Надежность	0,20	3	4	5
5. Воспроизводимость	0,25	5	4	5
6. Материалоемкость	0,15	4	3	5
ИТОГО	1	3,8	3,95	4,85

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ( $I_{испi}$ ) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп.1} = \frac{I_{p-исп1}}{I_{финр.1}}, \quad I_{исп.2} = \frac{I_{p-исп2}}{I_{финр.2}} \text{ и т.д.} \quad (4.10)$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта (см.табл.4.20) и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта ( $\mathcal{E}_{cp}$ ):

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{исп.1}}{I_{исп.2}} \quad (4.11)$$

Таблица 4.20 – Сравнительная эффективность разработки

Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Интегральный финансовый показатель разработки	0,841227	1	0,833274

Продолжение таблицы 4.20

Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,8	3,95	4,85
Интегральный показатель эффективности	4,517211	3,95	5,820416
Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,874433	1,288498

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволило определить, что наиболее эффективным вариантом решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является исполнение 3, моделирование с использованием ПО Delphi.

## 5 Раздел «Социальная ответственность»

Стороны ставят в числе приоритетных целей Соглашения создание условий, содействующих формированию структурно развитой, обеспечивающей нужды страны и населения, конкурентоспособной экономики на базе рабочих мест, позволяющих использовать материальные и человеческие ресурсы эффективно с точки зрения интересов всех субъектов экономики; обеспечение нового, более высокого уровня жизни граждан Российской Федерации, прежде всего за счет кардинального повышения эффективности государственного управления и социальной ответственности всех субъектов экономики, внедрения принципов достойного труда на основе подходов Международной организации труда [47].

Обеспечение безопасности жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности является одним из национальных приоритетов в целях сохранения человеческого капитала [47], что неразрывно связано с решением задач по улучшению условий и охраны труда, промышленной и экологической безопасности. При этом крайне необходимо совершенствование нормативной правовой базы в целях повышения эффективности систем оценки условий труда работающих, выявления и управления профессиональными рисками.

Федеральный закон Российской Федерации N 426-ФЗ [48] устанавливает правовые и организационные основы и порядок проведения специальной оценки условий труда, определяет правовое положение, права, обязанности и ответственность участников оценки условий труда.

Целью раздела социальная ответственность является анализ вредных и опасных факторов, а также разработка мероприятий и способов защиты людей, в том числе в условиях чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера.

В данном разделе ВКР рассмотрены вопросы, связанные с организацией рабочего места оператора, работающего на установке каталитического крекин-

га, с нормами производственной санитарии, техники производственной безопасности и охраны окружающей среды.

## **5.1 Характеристика опасностей производства**

Характеристика токсических, пожаро- и взрывоопасных свойств сырья, полупродуктов, готовой продукции и отходов производства представлена в приложении Г.

Технологический процесс установки каталитического крекинга относится к пожаро-взрывоопасному производству, вследствие ведения процесса при высоких давлениях и температурах, наличия горючих взрывоопасных продуктов. Установка имеет в своем составе блоки I, II и III-ей категорий взрывоопасности [49, 50].

Конструктивное оформление технологического процесса, его оснащение системами контроля и управления, наличие необходимых сигнализаций, обеспечение необходимой герметизации оборудования, исключение непосредственного контакта технологического персонала с исходными материалами в процессе работы, знание и строгое соблюдение обслуживающим персоналом правил и инструкций промышленной безопасности и охраны труда, пожарной безопасности, промышленной санитарии гарантируют безопасность работающих и безаварийное ведение технологического процесса.

### *Пожаровзрывобезопасность*

Для уменьшения количеств выбрасываемых в окружающую среду горючих парогазовых и жидких веществ при разгерметизации технологических систем и, как следствие, снижения тяжести возможных последствий взрывов и пожаров, технологическая установка разделена на технологические блоки.

Количество горючих парогазовых и жидких продуктов, которые могут быть выброшены в окружающую среду (атмосферу, помещение) при аварийном раскрытии оборудования, является основным показателем уровня взрывоопасности технологического блока.

По установке по полученным расчетным путем определены 10 энергетических блоков.

Границами разделения технологической линии на блоке является запорная арматура и другие отключающие устройства, установленные на межблочных трубопроводах, как по прямым, так и по обратным потокам горючих материальных сред.

Среди организационных и технических мероприятий, осуществляемых для устранения возможности пожара, выделяют следующие меры:

- использование только исправного оборудования;
- проведение периодических инструктажей по пожарной безопасности;
- назначение ответственного за пожарную безопасность помещения;
- отключение электрооборудования, освещения и электропитания по окончании работ;
- курение в строго отведенном месте;
- содержание путей и проходов для эвакуации людей в свободном состоянии.

Для своевременной ликвидации очагов возможных загораний применяются первичные средства пожаротушения, в соответствии с [48].

Средства пожаротушения и противопожарный инвентарь в исправном состоянии и окрашен в красный цвет.

#### *Электробезопасность*

Помещение, в котором проводится работа, не относится к категории помещений повышенной опасности, так как в операторной не хранятся и не используются горючие вещества.

В помещении обеспечиваются следующие условия.

Безопасность обслуживающего персонала и посторонних лиц обеспечивается выполнением мероприятий.

Для предотвращения возникновения зарядов статического электричества, защиты от вторичных проявлений молнии предусмотрены мероприятия [52].

#### *Микроклимат в помещении*

Микроклимат комнаты поддерживается на оптимальном уровне системой водяного центрального отопления, естественной вентиляцией, а также искусственным кондиционированием и дополнительным прогревом в холодное время года. Помещения оборудованы системами отопления, кондиционирования воздуха или эффективной приточно-вытяжной вентиляцией.

Данные работы можно отнести к работам средней тяжести с затратой энергии 175..232 Вт (категория IIa), как связанные с постоянной ходьбой, выполняемые стоя или сидя, но не требующие перемещения тяжестей (в основное время работы). Допустимые нормы микроклимата в рабочей зоне производственных помещений изложены в [53].

#### *Шум и вибрации в производственных помещениях*

Шумы и вибрации оказывают негативное влияние на здоровье человека.

Для уменьшения уровня шума сделана звукоизоляция с применением материалов с максимальными коэффициентами звукопоглощения в области частот 63-8000 Гц для отделки помещений (разрешенных органами и учреждениями Госсанэпиднадзора), подтвержденных специальными акустическими расчетами [54].

Для снижения уровня шума и вибраций оборудование и приборы устанавливаются на фундаментах и амортизирующие прокладки, описанные в нормативных документах. Вибрации оборудования на рабочих местах не превышают допустимых величин, установленных [55].

### *Освещенность рабочих мест*

Освещённость на рабочем месте составляет 300...500 лк, для помещений, в которых эксплуатируются персональные компьютеры и видеодисплейные терминалы, – 750 лк для работников вычислительных центров. Необходимо ограничивать прямую блескость от источников освещения, при этом яркость светящихся поверхностей в поле зрения не превышает 200 кд/м<sup>2</sup>. Яркость бликов на экране видеодисплейных терминалов и персональных компьютеров не превышает 40 кд/м<sup>2</sup>, а яркость потолка, при применении системы отраженного освещения, не превышает 200 кд/м<sup>2</sup>.

Окраска помещений влияет на психологическое состояние трудящегося, поэтому необходимо окрашивать помещение в соответствии с цветом технических средств. Кроме того, выбор цвета определяется освещенностью помещения: чем выше отражение света стенами и оборудованием, тем выше освещенность.

Для операторов персональных компьютеров и видеодисплейных терминалов ограничивают неравномерность распределения яркости в поле зрения, при этом соотношение яркости между рабочими поверхностями не превышает 3:1 – 5:1, между рабочими поверхностями и поверхностями стен и оборудования 10:1. Для осветительных установок общего освещения коэффициент запаса составляет 1,8 — 2,0. Коэффициент пульсации не превышает 5%. Для обеспечения нормируемых значений освещенности в рабочих помещениях проводится чистка стекол оконных рам и светильников два раза в год и своевременная замена перегоревших ламп. Требования к освещению рабочих мест зафиксированы [48].

## **5.2 Методы и средства защиты работающих от производственных опасностей**

Условия, при которых работает обслуживающий персонал установки, являются допустимыми и относятся ко 2 классу. Согласно [47] оператор ежегодно проходит медицинский осмотр.

На применяемые и получаемые вредные нефтепродукты и вещества установлены предельно-допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны [56].

Технологический персонал установки для защиты от воздействия вредных производственных факторов применяет специальную одежду и специальную обувь, рукавицы.

Для защиты головы от возможных травм используется защитная каска.

При выполнении отдельных видов работ дополнительно необходимо применять защитные закрытые очки, перчатки с полимерным покрытием, личные противогазы. Для защиты органов слуха от шума применяются противоручные наушники (с креплением на каску) [57].

Нахождение обслуживающего персонала на рабочем месте без специальной одежды и специальной обуви и других средств индивидуальной защиты запрещается.

Для защиты органов дыхания от воздействия углеводородных газов, паров нефтепродуктов используются противогазы с фильтром ДОТ-600, марки А2В3Е3АХР3, защищающие органы дыхания от углеводородов. Фильтрующие противогазы применяются при содержании кислорода в воздухе не менее 18 % об и содержании вредных паров и газов не более 0,5 % об.

Индивидуальные фильтрующие противогазы хранятся в специальных шкафах с ячейками. Передача противогаза одним лицом другому запрещается.

Кроме того, установка комплектуется:

- комплектами шланговых противогазов марки ПШ-1 с комплектом масок, спасательным поясом и сигнально-спасательной веревкой для работы

внутри аппаратов и приемках. Шланговые противогазы применяются при содержании кислорода в воздухе менее 18 % об. и содержании вредных веществ более 0,5 % об.;

- аварийным запасом газоспасательных средств: комплектами фильтрующих противогазов марки «ДОТ-600» и шланговыми противогазами со спасательным поясом и сигнально-спасательной веревкой и набором шлем-масок всех размеров. Аварийный запас газоспасательных средств должен храниться в специальном опломбированном шкафу;

- медицинской производственной аптечкой с необходимым набором медикаментов для оказания первой помощи пострадавшему.

Стирка спецодежды производится централизованно в прачечной (химчистке) предприятия. Запрещается стирать спецодежду легковоспламеняющимися и горючими жидкостями и сушить на территории установки, во избежание отравления и пожара.

Всем работникам установки, для нейтрализации воздействия вредных веществ на организм, выдается молоко [58].

Для обеспечения санитарных норм воздушной среды в производственных помещениях используется приточная и вытяжная вентиляция, отопление. Световая и звуковая сигнализация о превышении ПДК вредных веществ выведена в зону датчиков и над входными дверями помещений.

Контроль за содержанием токсичных веществ в воздухе рабочей зоны осуществляется санитарно-гигиенической лабораторией в соответствии с утвержденным графиком, по утвержденным методикам.

Контроль за содержанием в воздухе рабочей зоны и образованием в процессе эксплуатации производства взрывоопасных продуктов осуществляется ГСО, согласно утвержденному графику.

С целью исключения накапливания в производственных и технологических помещениях, вентиляционных системах установки взрывоопасных пылей предусмотрена влажная уборка помещений не реже чем один раз в сутки.

### **5.3 Методы и средства контроля за содержанием взрывоопасных и токсичных веществ в воздухе рабочей зоны**

На установке предусмотрен контроль воздушной среды производственных помещений:

- работники ГСО по утвержденному графику проводит анализ на содержание углеводородов, делает текущие замеры 1 раз в сутки, организует проведение контроля в случае аварийной ситуации;
- санитарно-гигиеническая лаборатория по утвержденному графику проводит анализ на содержание в воздухе рабочей зоны следующих взрывоопасных и токсичных веществ согласно [56, 57].

### **5.4 Защита в чрезвычайных ситуациях**

*Возможные инциденты аварийные ситуации, способы их предупреждения и устранения*

Аварийные ситуации так же могут сложиться в результате следующих нарушений:

- прекращение подачи сырья;
- остановка газовых нагнетателей;
- остановка воздушных нагнетателей;
- прекращение подачи воды;
- прекращение подачи электроэнергии;
- прекращение подачи воздуха КИП и А;
- прекращение подачи топливного газа;
- прекращение подачи пара;
- прогар трубы змеевика печи;
- нарушение герметичности соединений трубопроводов, аппаратов или их разрыв;
- нарушение санитарно-гигиенического режима;
- неисправность средств контроля и автоматики.

При возникновении аварийной ситуации технологический персонал немедленно сообщает об аварийной ситуации диспетчеру, начальнику установки и принимает меры по ликвидации аварии, согласно "Плану локализации аварийных ситуаций" (ПЛАС).

#### *Способы локализации аварий*

В случае разлива застывающих нефтепродуктов (вакуумного дистиллята, тяжелого газойля) место разлива посыпается песком. Загрязненный песок вывозится в безопасное место.

При разливе бензина или прорыве газа через неплотности фланцевых соединений создается сильная загазованность и возникает опасность взрыва. С целью предотвращения отравления людей на других участках при распространении волны газа, необходимо оповестить соседние установки о происшедшей аварии.

Обслуживающий персонал, ликвидирующий разлив, использует средства защиты органов дыхания.

Бензин с территории смывается обильным количеством воды через ливнеприемники в промливневую канализацию до исчезновения блесков пленки бензина на поверхности стоков.

В случае пропуска и распространения газа, принять срочные меры по ликвидации источника пропуска, вплоть до останова соответствующего блока.

Во всех аварийных случаях действовать согласно «Плану локализации и ликвидации аварийных ситуаций» ПЛАС.

Рассыпанный по территории при загрузке или ремонте катализатор собирается и вывозится с установки.

### **5.5 Нормы и требования, ограничивающие воздействие процессов производства и выпускаемой продукции на окружающую среду**

Установка каталитического крекинга имеет следующие выбросы вредных веществ в атмосферу: дымовые газы из дымовой трубы регенератора,

нагревательной печи, выбросы вытяжной вентиляции, воздушных нагнетателей, сброс катализаторной пыли с 5-го выносного циклона, с бункеров, продувочная «свеча» на трубопроводе углеводородных паров реакции крекинга из реактора в колонну, утечки не полной герметичности технологического оборудования на аппаратном дворе.

Основными вредными веществами, выбрасываемыми в атмосферу являются углеводородные газы, катализаторная пыль, метанол, сернистый ангидрид, окись углерода, окислы азота и сероводород.

Обеспечение величин вредных выбросов не более установленных норм является одним из основных критериев качества работы установки.

Выбросы через не полную герметичность оборудования определяются условно, процесс ведется в герметически закрытой системе.

Содержание нефтепродуктов в сточных водах с установки не превышают допустимых значений [59].

В соответствии с [47] необходимо непрерывно продолжать работу по совершенствованию обязательного социального страхования от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний, формированию страховых тарифов в зависимости от состояния условий и охраны труда на рабочих местах.

Разработка комплекса мер, направленных на модернизацию производства в целях улучшения условий труда в значительной мере улучшает условия труда работающих. При разработке данных мер, крайне важно учитывать не только отечественные разработки и результаты, но и международный опыт, что позволит осуществить совершенствование нормативной правовой базы Российской Федерации в соответствии с международными нормами.

## Заключение

В результате проведенных исследований были установлены термодинамические закономерности процесса каталитического крекинга с применением квантово-химических методов. Установлено, что наибольшей термодинамической вероятностью характеризуются реакции крекинга высокомолекулярных парафинов ( $\Delta G_{ср} = -74,86$  кДж/моль), перераспределения водорода ( $\Delta G_{ср} = -111,76$  кДж/моль), дегидрирования нафтенов ( $\Delta G_{ср} = -124,63$  кДж/моль), деалкилирования ароматических углеводородов ( $\Delta G_{ср} = -89,04$  кДж/моль) и нафтенов ( $\Delta G_{ср} = -120,4$  кДж/моль), а также реакции коксообразования ( $\Delta G_{ср} = -702,67$  кДж/моль).

На основании проведенного термодинамического анализа составлена формализованная схема превращений, которая включает в себя 12 псевдокомпонентов, участвующих в прямых и обратных реакциях.

Разработана квазигомогенная кинетическая модель процесса КК и установлены кинетические параметры реакций процесса каталитического крекинга в ходе решения обратной кинетической задачи. Установлено, что с наибольшей скоростью протекают реакции перераспределения водорода ( $k_{пр} = 29,72$  л·с<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>), крекинга парафиновых ( $k_{пр} = 1,02 \cdot 10^{-1}$  с<sup>-1</sup>) и олефиновых углеводородов ( $k_{пр} = 2,16 \cdot 10^{-1}$  с<sup>-1</sup>), деалкилирования нафтеновых ( $k_{пр} = 5,82 \cdot 10^{-1}$  с<sup>-1</sup>) и ароматических углеводородов ( $k_{пр} = 2,16 \cdot 10^{-1}$  с<sup>-1</sup>), а также реакции поликонденсации ароматических углеводородов ( $k_{пр} = 4,68 \cdot 10^{-1}$  л·с<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>) и коксообразования ( $k_{пр} = 5,3 \cdot 10^{-1}$  с<sup>-1</sup>). Наименее интенсивными реакциями при технологических условиях процесса являются реакции изомеризации ( $k_{пр} = 2,90 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>) и крекинга низкомолекулярных парафиновых углеводородов ( $k_{пр} = 5,96 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>), а так же реакции циклизации олефинов ( $k_{пр} = 5,79 \cdot 10^{-2}$  л·с<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>).

По результатам проведенных расчетов обоснован выбор в качестве модели реактора модель идеального вытеснения. Составлено уравнение теплового баланса реактора КК, учитывающее теплообмен между газосырьевой смесью и катализатором процесса.

Разработана адекватная модель реактора КК, которая включает в себя уравнения материального и теплового баланса с учетом гидродинамического режима движения реакционной смеси. Модель позволяет проводить прогнозный расчет выхода и состава продуктов КК с учетом состава сырья и технологических параметров процесса. Программная реализация осуществлена в среде программирования Delphi 7.

Разработана адекватная модель колонны разделения продуктов каталитического крекинга в HYSYS, позволяющая проводить расчеты, направленные на определение технологических параметров процесса ректификации продуктов КК. В качестве исходных данных для расчета на модели колонны разделения служит групповой состав, рассчитанный на модели реактора каталитического крекинга. Применение модели колонны разделения продуктов КК совместно с моделью реактора процесса при прогнозировании выходов продуктов КК с установки КТ-1/1 позволяет комплексно рассматривать технологию каталитического крекинга и учитывать влияние не только технологических параметров работы лифт-реактора, но и режим работы колонны ректификации на количественный и качественный состав продуктов.

Проведение расчетов с применением математической модели процесса позволяет осуществлять корректировку технологического режима (кратность циркуляции катализатора, температура и расход сырья, температура регенерированного катализатора, расход шлама, расход водяного пара на распыл сырья и в зону десорбции углеводородов с поверхности катализатора, расход воздуха на регенерацию и др.) в зависимости от состава перерабатываемого сырья и количества кокса на катализаторе.

Так, в результате проведенных исследований были выработаны рекомендации по организации технологического режима процесса каталитического крекинга, который обеспечивает повышение производительности установки по бензину на 318 т/сут. для сырья с соотношением парафинов к ароматике 2,4 и на 380 т/сут. для сырья с соотношением 1,56.

## Список публикаций

1. Nazarova G. Y. , Ivanchina E. D. , Ivashkina E. N. , Kiselyova S. V. , Stebeneva V. I. Thermodynamic analysis of catalytic cracking reactions as the first stage in the development of mathematical description // *Procedia Chemistry*. - 2015 - Vol. 15. - p. 342-349.
2. Nazarova G. Y. , Ivashkina E. N. , Ivanchina E. D. , Kiselyova S. V. , Stebeneva V. I. Formalization of hydrocarbon conversion scheme of catalytic cracking for mathematical model development (Article number 012062) // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. - 2015 - Vol. 27. - p. 1-6.
3. Назарова (Силко) Г. Ю. , Киселёва С. В. , Стебенева В. И. Оптимизация технологического режима процесса каталитического крекинга в зависимости от состава перерабатываемого сырья // *Актуальные проблемы науки и техники: материалы VIII Международной научно- практической конференции молодых учёных: в 3 т., Уфа, 16-18 Ноября 2015.* - Уфа: УГНТУ, 2015 - Т. 1 - С. 310-313.
4. Назарова (Силко) Г. Ю. , Стебенева В. И. , Киселёва С. В. , Ивашкина (Михайлова) Е. Н. , Иванчина Э. Д. Оценка влияния состава сырья на показатели работы установки каталитического крекинга с применением кинетической модели процесса // *Ломоносовские чтения на Алтае: фундаментальные проблемы науки и образования: сборник научных статей Международной конференции, Барнаул, 20-24 Октября 2015.* - Барнаул: Изд-во АлтГУ, 2015 - С. 691-698.
5. Nazarova G. Y. , Kiselyova S. V. Determination of structural-group composition of catalytic cracking raw materials and products for development of mathematical model // *Проблемы геологии и освоения недр: труды XIX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 70- летнему юбилею Победы советского народа над фашистской Германией , Томск, 6-10 Апреля 2015.* - Томск: Изд-во ТПУ, 2015 - Т. 2 - С. 815- 816.

6. Киселёва С. В. , Стебенева В. И. , Назарова (Силко) Г. Ю. Этапы построения математической модели процесса каталитического крекинга // Проблемы геологии и освоения недр: труды XIX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 70-летию юбилею Победы советского народа над фашистской Германией , Томск, 6-10 Апреля 2015. - Томск: Изд-во ТПУ, 2015 - Т. 2 - С. 221-222.
7. Stebeneva V. I. , Kiselyova S. V. , Nazarova G. Y. Reaction range definition of vacuum distillate cracking // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно- практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 25-29 Мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - Т. 2 - С. 231-233.
8. Назарова (Силко) Г. Ю. , Киселёва С. В. , Стебенева В. И. Определение кинетических параметров процесса каталитического крекинга // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 25-29 Мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - Т. 2 - С. 67- 68.
9. Киселёва С. В. , Назарова (Силко) Г. Ю. , Стебенева В. И. Термодинамический анализ процесса каталитического крекинга нефтяного сырья с использованием методов квантовой химии // Актуальные проблемы науки и техники: материалы VII Международной научно- практической конференции молодых ученых: в 2 т., г.Уфа, 18-20 Ноября 2014. - Уфа: УГНТУ, 2014 - Т. 1 - С. 141-142.
10. Киселёва С. В. , Смирнова Т. В. , Белинская Н. С. Моделирование процессов глубокой переработки нефти // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XV Международной научно- практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 26- 29 Мая 2014. - Томск: ТПУ, 2014 - Т. 2 - С. 46-48.

11. Стебенева В. И. , Назарова (Силко) Г. Ю. , Киселёва С. В. , Ивашкина (Михайлова) Е. Н. Увеличение выхода светлых фракций в процессе каталитического крекинга // Научные химические технологии: тезисы докладов VI Всероссийской молодежной научно-технической конференции, Москва, 11-12 Ноября 2015. - Москва: МИТХТ, 2015 - С. 23.
12. Stebeneva V. I. , Kiselyova S. V. , Nazarova G. Y. Mathematical modelling of the catalytic cracking process of vacuum distillate // Mendeleev 2015: Book of Abstracts, Saint Petersburg, April 7-10, 2015. - Saint-Petersburg: SPbSU, 2015 - p. 360.

## Список используемых источников

1. Vogt E.T.C., Weckhuysen B.M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – № 44 – p.7342-7370.
2. *Oil Gas J.* – 2013. – P.2–59.
3. Murcia, A. A. Numerous Changes Mark FCC Technology Advance. *Oil Gas J.* – 1992. – 90. – P. 68.
4. Montgomery, J. The Grace Davison Guide to Fluid Catalytic Cracking Part One / W. R. Grace at al. – Baltimore. – MD. – 1993.
5. Otterstedt J. E., Gevert, S. B., Menon P. G. Fluid Catalytic Cracking of Heavy (Residual) Oil Fractions: a Review // *Appl. Catal.* – 1986. – 22. – P.159.
6. Catalyst Technology and Catalytic Solutions in Resid FCC / O'Connor, P. Verlaan, J. P. J., Yanik, S. J. Challenges // *Catal.Today* – 1998. – 43. – P.305.
7. Pinheiro C. I. C. Fluid Catalytic Cracking (FCC) Process Modeling, Simulation and Control / Fernandes J.L. // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* – 2013. – P.43-65.
8. Wang,G., Xu,C., Gao J. Study of Cracking FCC Naphthaina Secondary Riser of the FCC Unit for Maximum Propylene Production // *Fuel Process. Technol.* – 2008. – 89. – P.864.
9. Li C., Yang C., Shan H. Maximizing Propylene Yield by Two Stage Riser Catalytic Cracking of Heavy Oil // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – 46. – P.4914.
10. Kovin A.S., Sitdikova A.V., Rakhimov M.N. Catalytic cracking development and its role in modern russian refinery // *Oil and Gas Business.* – 2009.
11. Pitault I., Forissier M., Bernard J.R., Determination of kinetics constants of catalytic cracking by modeling microactivity test. // *Can. J. Chem. Eng.* – 1995. – Vol.73. – P.498–504.
12. Baudrez E. Steady-state simulation of Fluid Catalytic Cracking riser reactors using a decoupled solution method with feedback of the cracking reactions on the flow/ Heynderickx G.J. // *Chemical engineering research and design.* – №88. – 2010. – P.290–303.

13. Wesseling, P., Principles of Computational Fluid Dynamics of Springer Series in Computational Mathematics // Springer. – Berlin. – Vol.29. – 2001.
14. Behjata Y. CFD analysis of hydrodynamic, heat transfer and reaction of three phase riser reactor / Shahhosseinia S. // Chemical engineering research and design. – №89. – 2011. – P.978–989.
15. Sadeghzadeh J., Farshi A., Forsat K., A mathematical modeling of the riser reactor in industrial FCC unit // Petrol.Coal. – 2008. – Vol.50 (2) – P.15–24.
16. Li T., Pougatch K., Salcudean M., Grecov D. Mixing of secondary gas injection in a bubbling fluidized bed // Chem. Eng. Res. Des. – 2009 – Vol.87 – P.1451–1465.
17. Sedighi M. Experimental study and optimization of heavy liquid hydrocarbon thermal cracking to light olefins by response surface methodology / Keyvanloo K, Towfighi J. // Korean J Chem Eng. – 2010. – P. 203 - 220.
18. Sedighi M. Kinetic study of steam catalytic cracking of naphtha on a Fe/ZSM-5 catalyst / Keyvanloo Kr // Fuel. –2013 – Vol.109 – P.432–438.
19. Kang X. An Introduction to the lump kinetics model and reaction mechanism of FCC gasoline / Guo X. // Energy Sources. – Part A, 35:1921–1928. – 2013. – P.343-358.
20. Barbosa A.C. Three dimensional simulation of catalytic cracking reactions in an industrial scale riser using a 11-lump kinetic / Lopes G.C. // Chemical engineering transactions. – Vol. 32. – 2013. – P.637 – 642.
21. P. Zhang, Numerical simulation on catalytic cracking reaction in two-stage riser reactors // China University of Petroleum. – Beijing, China. – 2005. – P.129-153.
22. Randolph A.D. Theory of particulate processes: analysis and techniques of continuous crystallization / Larson M.A. // Academic Press. – London. – 1988. – P.231-254.
23. CFD simulation of gas–solid two-phase flow and mixing in a FCC riser with feedstock injection / S. Chen, Y. Fan, Z. Yan, W. Wang, C. Lu // Powder Technology. – 28. –2016. – P.29-42.

24. Li T., Guenther C., A CFD study of gas–solid jet in a CFB riser flow, *AICHE J.* Vol.58 – 2012 – P.756–769.
25. Benyahia S., Fine-grid simulations of gas–solids flow in a circulating fluidized bed, *AICHE J.* – 2012. – Vol.58 – P.3589–3592.
26. Wang W., Lu B., Zhang N., Shi Z., Li J. A review of multiscale CFD for gas–solid CFB modeling, *Int. J. Multiphase Flow.* – Vol.36. – 2010. – P.109–118.
27. Hong K., Shi Z., Wang W., Li J., A structure-dependent multi-fluid model (SFM) for heterogeneous gas–solid flow // *Chem. Eng. Sci.* – Vol.99. – 2013. – P.191–202.
28. Structure-dependent multi-fluid model for mass transfer and reactions in gas–solid fluidized beds / Liu C., Wang W., Zhang N., Li J. // *Chem. Eng. Sci.* – Vol.122. – 2015. – P.114–129.
29. Ahsan M. Prediction of gasoline yield in a fluid catalytic cracking (FCC) riser using k-epsilon turbulence and 4-lump kinetic models: A computational fluid dynamics (CFD) approach / *Journal of King Saud University – Engineering Sciences* – 2015. – P.130-136.
30. Wang, G., Li, Z., Liu, Y.D., Gao, J., Xu, C., Lan, X., Ning, G., Liang, Y., 2012. FCC-catalyst coking: sources and estimation of their contribution during coker gas oil cracking process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, – Vol.51 (5), – P.2247–2256.
31. Guisnet, M., Ribeiro, F.R., *Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts.* World Scientific Publishing Company, – 2011.
32. Wang, L., Yang, B., Wang, Z., 2005. Lumps and kinetics for the secondary reactions in catalytically cracked gasoline. *Chemical Engineering Journal* 109, – P.1–9.
33. Gupta, R., Kumar, V., Srivastava, V.K., 2005. Modeling and simulation of fluid catalytic cracking unit // *Reviews in Chemical Engineering*, – 21 (2), – P.95–131.

34. Corella J. On the Modeling of the Kinetics of the Selective Deactivation of Catalysts. Application to the Fluidized Catalytic Cracking Process // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – Vol.43. – P.4080-4086.
35. Unsteady-state kinetic simulation of naphtha reforming and coke combustion processes in the fixed and moving catalyst beds / A.N. Zagoruiko, A.S. Belyi, M.D. Smolikov, A.S. Noskov // *Catalysis Today.* – Vol. 220-222. – P.168-177. – 2014.
36. Modeling fluid catalytic cracking risers with special pseudo-components / J. Zhang, Z. Wang, H. Jiang, J. Chu, J. Zhou, and S. Shao // *Chemical Engineering Science.* – 2013. – Vol.102. – P.87-98.
37. Ахметов С.А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых / Ишмияров М.Х., Кауфман А.А. – СПб.: Недра, – 2009. – С.828.
38. Stull D, Westrum E, Sinke G. The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds // New York. – 1969.
39. Thermodynamic analysis of catalytic cracking reactions as the first stage in the development of mathematical description / Nazarova G.Y. , Ivanchina E.D. , Ivashkina E.N. , Kiseleyova S.V. , Stebeneva V.I. // *Procedia Chemistry.* - 2015 - Vol. 15. - p. 342-349.
40. Formalization of hydrocarbon conversion scheme of catalytic cracking for mathematical model development / Nazarova G.Y., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Kiseleyova S.V., Stebeneva V.I. // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science.* – 2015. – Vol. 27. – P. 1-6.
41. Разумов И.М. Псевдооживление и пневмотранспорт сыпучих материалов. — Москва: Химия.— 1972. — С.240.
42. Рудин М.Г., Сомов В.Е., Фомин А.С / Карманный справочник нефтепереработчика. 2-е изд., перераб. – Москва: ЦНИИТЭнефтехим. – 2004. – С.336.
43. Павлов К.Ф.. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии : учебное пособие для вузов / К. Ф. Павлов, П. Г. Роман-

- ков, А. А. Носков. — 10-е изд., перераб. и доп.. — репринтное издание. — Москва: Альянс, 2013. — С.576.
44. Хаджиев С.В. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / под ред. Хаджиева С.Н. — М.: Химия. — 1982. — С.280.
  45. Ульянов Б.А., Бадеников В.Я, Ликучев В.Г. Процессы и аппараты химической технологии В примерах и задачах. — Ангарск: Издательство Ангарской государственной технической академии. — 2006 г. — С.743.
  46. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию : учебное пособие / под ред. Ю. И. Дытнерского. — Изд. стер. — Москва: Альянс. — 2015. — С.493.
  47. Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 - 2016 годы от 25 декабря 2013 г., 14 с.
  48. Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ «О специальной оценке условий труда»
  49. Федеральный закон от 22.07.2008 N 123-ФЗ (ред. от 13.07.2015) "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности"
  50. Федеральный закон от 21.07.1997 N 116-ФЗ (ред. от 13.07.2015) "О промышленной безопасности опасных производственных объектов"
  51. Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок; приказ Минтруда России от 24.07.2013 N 328н, зарегистрировано в Минюсте России 12.12.2013 N 30593
  52. Инструкция по устройству молниезащиты зданий, сооружений и промышленных коммуникаций СО 153-34.21.122-2003.
  53. СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений
  54. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки: санитарные нормы СН 2.2.4/2.1.8.562-96

утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России 31 октября 1996 г. № 36. Москва.

55. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий: санитарные нормы СН 2.2.4/2.1.8.566-96: утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России от 31 октября 1996 г. № 40. Москва.
56. ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны
57. Технический регламент О безопасности средств индивидуальной защиты
58. Нормы и условия бесплатной выдачи работникам, занятым на работах с вредными условиям труда, молока или других равноценных пищевых продуктов, которые могут выдаваться работникам вместо молока
59. ГОСТ 12.1.005-88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

# Приложение А

(обязательное)

## Раздел 1 Обзор литературы

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ41	Киселёва Светлана Владимировна		

Консультант кафедры \_\_\_\_\_ (аббревиатура кафедры) \_\_\_\_\_:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Назарова Галина Юрьевна			

Консультант – лингвист кафедры ИЯПР:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Сыскина Анна Александровна	к.ф.н.		

## 1. Review of the literature

Fluid catalytic cracking (FCC) is one of the major conversion technologies in the oil refinery industry and produces the majority of the world's gasoline. The process is in operation at over 300 out of a total of 646 refineries, as in the beginning of 2014. It is important to note that FCC is not the only conversion process used in oil refineries, as there are also e.g. hydrocracking units. Fig. 1 provides an overview of the different conversion processes in use in oil refineries as in the beginning of 2014, expressed as both the number of barrels of crude oil processed per day and the number of refineries utilizing the processes. A number of oil refineries use multiple conversion technologies, and some refineries even have more than one FCC unit. Apart from producing gasoline, the FCC unit is also a major producer of propylene and, to a lesser extent, raw materials for petrochemical processes [1, 2].

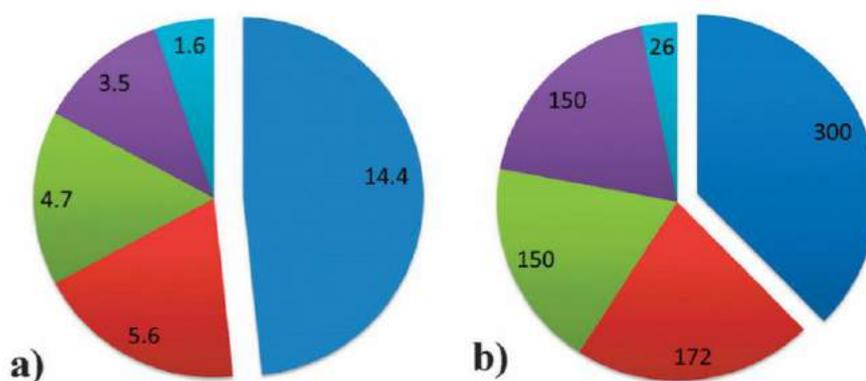


Figure 1 – (a) Installed capacities for the major conversion processes in refineries worldwide, in million barrels per day. (b) Number of refineries in which major conversion processes are installed. Refineries can have more than one technology installed. Data as of 2013, from ref. 1.

*Color-coding: fluid catalytic cracking (FCC): blue; hydrocracking: red; coking: green; thermal operations: purple; and resid hydrotreating: light blue.*

### 1.1. Modern technology of catalytic cracking process

Fluid Catalytic Cracking development started in the 1930's following the discovery that, under proper conditions, finely divided solids could be made to flow like liquids. Such small particles offered advantages in heat transfer and mass diffusion

over the large catalyst pellets used in other processes. For catalytic cracking, fluid phase seemed to be very advantageous also from the point of view of very quick heat transfer because of strong endothermic effect during cracking of feed and strong exothermic effect in the coke-burning regeneration.

Since the first FCC (fluid catalytic cracking) unit started operation in 1942, several design improvements have been made. Indeed, almost all of the components of the FCC unit have been modified to improve performance. The first unit in operation was model I from Standard Oil Development Co. (SOD), now ExxonMobil. This unit was composed of multiple small vessels and had a catalyst up-flow configuration in both the reactor and regenerator vessels. The regenerator operated at low pressures, and external cyclones were used. In 1947, UOP built the first unit that used the concept of spent catalyst stripping: the stacked FCCU (Figure A.1a). This unit had smaller and improved regenerators, where the regenerated catalyst was lifted to a bed cracking reactor by vaporized feed and the spent catalyst flown by gravity to the regenerator [3].

In 1951, M. W. Kellogg introduced the Orthoflow unit, composed by a low elevation regenerator and a high reactor with an internal stripper. In this model, the catalyst flow was made through internal vertical straight tubes, a standpipe, and a lift line, controlled by plug valves. Another FCC configuration, called model IV, was introduced by SOD in 1952. This unit presented smaller vessels arranged side by side (Figure 1b) and was operated at higher pressures and internal velocities; catalyst flow control was done by changes in the differential pressure between the reactor and regenerator (U-bend concept) and by changes in the aeration in the spent catalyst entrance to the regenerator. The riser cracking unit was first proposed by Shell in 1957, which, together with the introduction of high-activity zeolite catalysts in the 1960s, definitively established this configuration. Since then, all new FCC unit designs have included riser cracking reactors [3].

The improvement of FCC catalysts (e.g., through addition of combustion promoters) allowed further developments in the FCCs' regeneration systems, which

made possible the reduction of coke on the regenerated catalyst to <0.1% wt. Kellogg's Orthoflow F process, with two stages of regeneration in the same vessel, appeared in 1973. Later, in 1978, UOP introduced a typical side-by-side unit with a high-efficiency regenerator unit. This regeneration system was designed to operate in the fast fluidization regimen and was composed by a combustor and a lift of small diameter that discharge the catalyst and the combustion gases in a disengagement vessel.

In 1979, Exxon introduced the Flexicracking unit (Figure A.1c) that maintained a side-by-side arrangement but included a riser with an elevated stripper/disengager vessel and a lower elevation regenerator.

During the 1980s, the increasing need to process heavier feeds brought new developments to existing FCC designs. In 1981, Total Petroleum USA developed its residue FCC unit (R2R (react to react) unit, now licensed by Axens/IFP and Stone & Webster), presenting a side-by-side configuration with a two-stage regeneration system without catalyst cooling, which occurs in two separate stacked vessels, and a straight riser reactor with a proprietary feed injection system and an internal exit separation system (Figure A.1d). Further developments continued with improved designs focusing on atmospheric residue conversion, proposed by UOP (UOP's Residue Processing) and Petrobras (Petrobras Advanced Converter). This later technology encompasses a set of proprietary developments, namely, the PASS closed cyclones system and the Ultramist optimized feedstock injection system, combined with improvements in the riser and optimization of the mechanical design of the equipment [7-9].

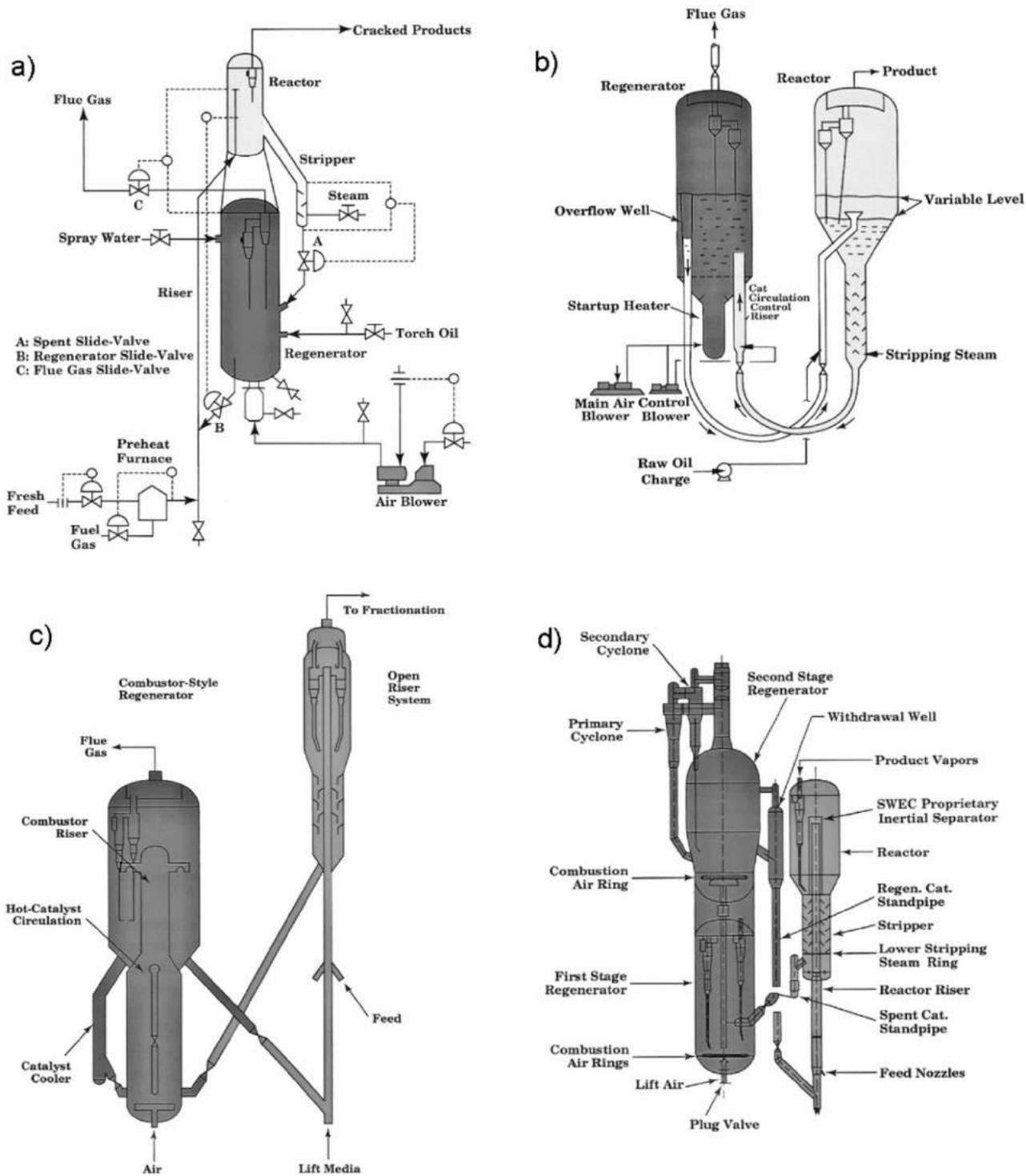


Figure A.1– Scheme of some FCC unit designs: (a) UOP stacked unit; (b) model IV; (c) Exxon Flexicracking unit; (d) R2R residue unit (adapted from Montgomery)

The main licensors of catalytic cracking are foreign companies (Table A.1) but experience of JSC “TAIF-NK” in Nizhnekamsk shows that there are modern

competitive catalytic cracking technologies in Russia. There was FCC unit built with hydrotreatment of gasoline with VGO processing capacity 880 thousands t/year developed by VNIPIneft JSC and VNIINP JSC jointly with GrozNII. It performed with high efficiency and potential to increase capacity which will reach 1 million t/year after modernization [10].

Table A.1 – Main licensors of catalytic cracking

Licensor	Process, features
UOP LLC (in collaboration with BARCO)	MSCC (Millisecond Catalytic Cracking, >6 units)
	FCC
	RFCC (Residue FCC)
	PETROFCC (Petrochemistry FCC)
ABB Lummus Global Inc	FCC (>13 units)
Kellog Brown & Root, Inc.	FCC (>120 units)
Shell Global Solution International B.V.	FCC (>30 new units and >25 revamped units)
Stone & Webster Inc., Shaw Group	FCC (>26 new units and >100 revamped units)
	DCC (Deep Catalytic Cracking, >6 units)
	Residue FCC

In spite of big lifetime of catalytic cracking process it still has development potential. There are different directions of improvement:

7) development of new catalysts with improved products yield and quality (higher gasoline octane number, lower sulfur content etc.);

8) revamping of reactor section in order to improve products yield and quality: fast separation systems, reactors with very short contact time (SCT, MSCC etc.), high performance feed input devices;

9) improvement of regeneration process (different regenerator designs for even regeneration with minimal catalyst deactivation, catalysts with CO afterburning promoters, special additives for regeneration);

10) optimization of energy balance of the unit;

11) using of special catalytic cracking processes to produce light olefins (DCC) or to process heavy feedstock (R2R, HOC, RCC etc.);

12) development conditions and promoters for regeneration in order to decrease emissions with regeneration gases. Modernization of Russian refineries based on catalytic cracking with maximum application of domestic technologies will make it possible to increase high-quality fuels production in shortest time with relatively low capital expenditures [10].

### **1.2. The experience modeling of catalytic cracking process. Approaches to formalizing schema transformations of hydrocarbons**

Except target reactions of catalytic cracking, a number of secondary acid-catalyzed reactions such as isomerization, alkylation, hydrogen transfer, and condensation also occur under FCC conditions. Considered together, the presence of thousands of reacting species (both in the feed and in the products), the need for extensive analytical resources available in production facilities, and the computational effort required both in parameter estimation and in model simulation make difficult the development of detailed and accurate kinetic rate expressions for commercial FCC reactions. To overcome these limitations, a typical approach groups different molecules (lumps) according to their boiling point and/or their molecular characteristics (paraffins, olefins, naphthenes, and aromatics).

One of the first and most widely used catalytic cracking kinetic models was the three-lump model proposed by Weekman, which mainly focused on feedstock conversion and gasoline selectivity. The lumps considered were the feedstock, the gasoline ( $C_5$ -221°C), and the remaining gases plus coke [11].

There is one more the four-lump kinetic model of Pitault et al. (1995). The number of components chosen to represent the complex gas mixture in FCC is admittedly low. Other kinetic models, even more detailed kinetic models, are not likely to have a greater range of molar masses, unless extremely heavy feeds are modeled.

The molar mass range determines the strength of the feedback of the reactions on the flow. The present kinetic model, though simple, is therefore well suited to study the effect of the feedback of the reactions on the flow, and the performance of the proposed method. Furthermore, the model is easy to implement [12].

The dependence of the rate coefficients and activation energies on the feed is a known limitation of the four-lump model, and should be kept in mind when interpreting the results. A schematic representation of the model of Pitault et al. (1995), showing the different reactions between the lumps, is given in Fig. A.2 [13].

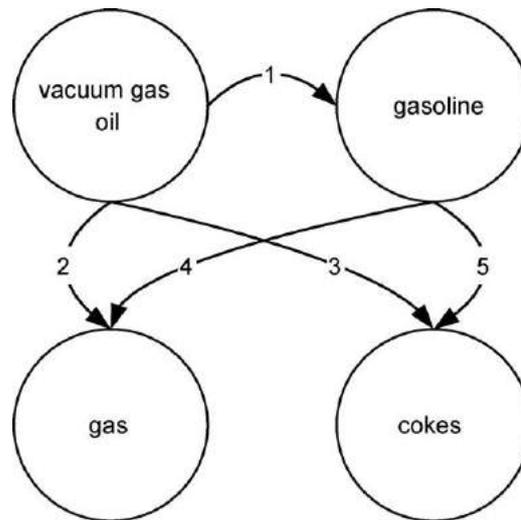


Figure A.2 – Schematic representation of the four-lump kinetic model for Fluid Catalytic Cracking of Pitault et al. (1995)

In FCC riser reactor, the catalytic cracking reactions produce a large number of light molecules from a heavy feedstock. The changes in the number of moles result in a significant variation of the volumetric flow rate along the height of the riser. Therefore, the inclusion of cracking kinetics to model the change of volume along the riser is important in order to adequately predict the hydrodynamics. In this study a six lump kinetic model was implemented, which considers the reactions of gas oil (vacuum gas oil), gasoline, light gases, including ( $C_3H_6$  and  $C_2H_4$ ) and two types of coke. The kinetic model has been proposed as demonstrated in Fig. A.3 [15]. The rate of consumption of reactant  $j$  can be expressed as [14]:

$$-r_j = K_j \eta C_j^n \quad (1)$$

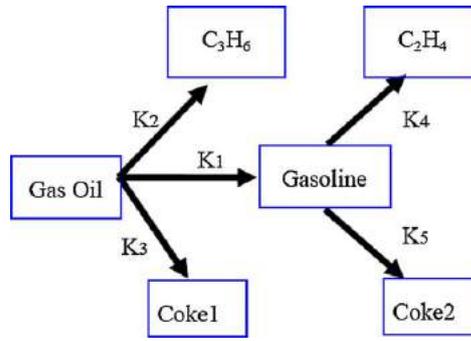


Figure A.3 – Six lump reaction scheme

The value of  $n$  is supposed to be 2 for gas oil cracking and 1 for gasoline cracking to  $C_2H_4$  and coke 2. Eq. (1) can be used to formulate the rates of production of individual lumps in the ‘ $i$ th’ cell of computational domain. The temperature dependence of kinetic parameters appearing in Eq. (1) was described by the Arrhenius expressions:

$$K_j = K_{j0} \exp\left(\frac{-E}{RT_i}\right) \quad (2)$$

The parameter,  $\eta$  appearing in Eq. (1) represents the catalyst particle activity factor. The catalyst particle deactivation due to the coke production as a result of the cracking reactions and its deposition on the catalyst particles can be related to solid phase residence time and riser reactor temperature [15]:

$$\eta = \exp(-\beta t_c) \quad (3)$$

$$\beta = \beta_0 \exp\left(\frac{-E}{RT_i}\right) \quad (4)$$

Catalyst particle residence time distribution in the riser reacting zone is a major issue in the FCC process. Indeed, the smaller the residence time distribution of the solid phase is, the higher the selectivity of the cracking catalytic reaction is, leading to low coke and undesirable gas production. The residence time distribution of the solid phase,  $E(t_i)$ , is related to the tracer concentration,  $C_i$ , in each sample  $i$  along the sampling period [16]. In this simulation, a step change in the tracer concentration at the reactor inlet performed abruptly from 0 to  $C_0$ . The tracer concentration at the out-

let is computed and normalized to the concentration  $C_0$  to obtain the non-dimensional curve  $F(t)$  in the range of 0–1 as given below:

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} \quad (5)$$

The value of catalyst particle residence time ( $t_c$ ) can be calculated using Eq. (6) [4]:

$$t_c = \int_0^{\infty} tE(t)dt = \int_0^1 t dF(t) = \int_0^{\infty} (1 - F(t))dt \quad (6).$$

For naphtha steam catalytic cracking over Fe/HZSM-5, the other six-lump kinetic model was developed. The reaction network is shown in Fig. A.4 can be used to describe the naphtha steam catalytic cracking. Generally, the more lumps a model includes, the more kinetic parameters need to be estimated and, therefore, the more experimental data are required. Naphtha is composed of non-aromatic carbons (paraffinic carbons, naphthenic carbons) and aromatic carbons. During steam catalytic cracking processes, non-aromatic carbons can easily crack into paraffinic carbons. Aromatic carbons cannot crack into gaseous products, because ring-opening reactions of aromatic carbons are hard to take place in the operating conditions of heavy oil catalytic cracking [17]. Liquid hydrocarbons are products of polymerization, aromatization, and condensation. Because the reaction temperature of catalytic cracking is very high, some gaseous products with high molecular weight can undergo secondary cracking reactions. Besides, olefins can convert into liquid by polymerization and aromatization reactions. Therefore, the feedstock was considered as one lump. Due to the fact that the aimed products of naphtha steam catalytic cracking are light olefins, including ethylene ( $C_2H_4$ ) and propylene ( $C_3H_6$ ), they were considered as two separate lumps. So, the trend of variation of ethylene and propylene can be predicted separately. Besides the light olefins, there are a large amount of gaseous byproducts, such as hydrogen, methane, ethane, propane, butane, etc. These gaseous byproducts can also be considered as one lump. Liquid hydrocarbon is byproduct of steam catalytic cracking and is the product of polymerization, aromatization, and condensation.

Although ethylene and propylene are primary products, they are also contributed in the formation of the secondary products. By increasing the residence time and decreasing the steam ratio, more chances can be taken in order to accelerate the secondary reactions. This is due to assigning more time to the reactions and raising the concentration of reactants. Consequently, the reaction between ethylene and propylene lumps and liquid hydrocarbon lump was considered. Coke was considered as one lump, despite its low yield, because the prediction of yield of coke is very significant for the cracking system. An advantage of this model is that the proposed model can predict the yields of the aimed products (ethylene and propylene) directly. Only ten rate constants are used to describe the complex steam catalytic cracking process, and this is also an advantage [18].

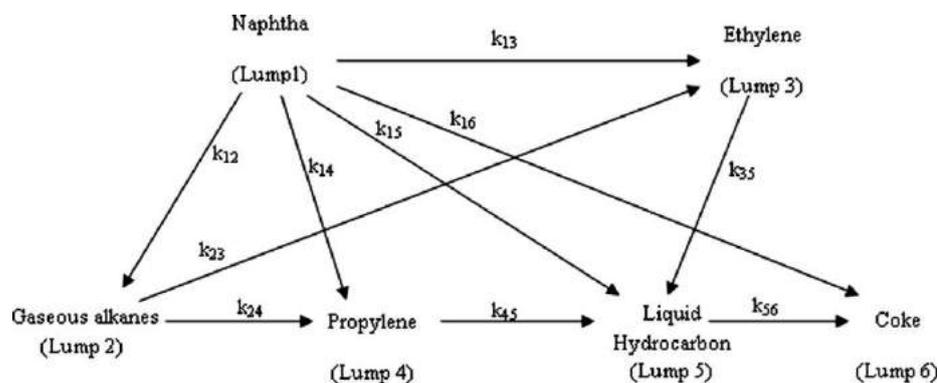


Figure A.4 – Reaction network of the six-lump model

New complex reaction network with the nine lumped kinetics model for the aromatization reaction of FCC gasoline. In the network, the aromatization reaction species were first lumped into *n*-paraffins, *i*-paraffins, olefins, aromatics, coke,  $C_4^-$ ,  $C_4^0$ ,  $C_{2-3}^-$  and  $H_2 + C_{1-3}^0$ . Three main type reactions among these lumped components were considered in the aromatization reaction network, such as paraffin dehydrogenation and cyclization, paraffin isomerization and cracking to low carbon hydrocarbon. For the purpose of simplification, some reactions seldom take place and reactions of less importance were eliminated from the network. Its nine lumps web model of FCC gasoline studied on its reaction mechanism were shown in Figure A.5 [19].

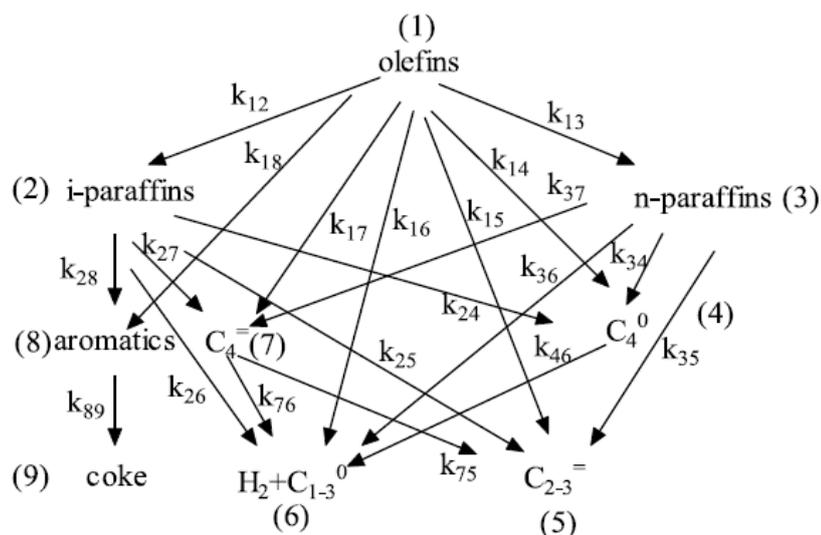


Figure A.5 – Nine lump web models of FCC gasoline

The 11-lump kinetic model is shown in Figure A.6. The density, specific heat, viscosity, thermal conductivity, and heat of formation of the reactive species, used in this study were collected from the Nayak et al. (2005). The values for their molecular weight were given by Pitault et al. (1994). Since the 10-lumps model contains one single group to represent both the coke and the light gases (the C-group), its properties were defined as the weighted average of these species present in it. From others works, it is verified that 30 % of coke and 70 % of light gas composes the C-groups. This proportion is considered in the present work, in order to determine molar mass of the C-group. The molecular weight used for a dry gas was given by Peixoto and Medeiros (2001), and the catalyst properties used in this study are the same by Lopes et al. (2011) [20].

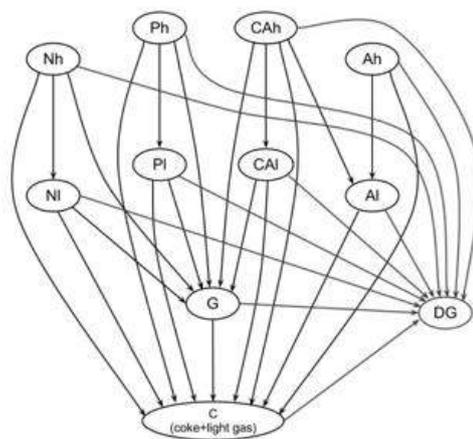


Figure A.6 – 11-lump kinetic model

A 14-lump reaction kinetics model [21] was used to represent the FCC reactions, which is shown in Fig. A.7 (The 14 lumps are listed in Table A.2 [22]).

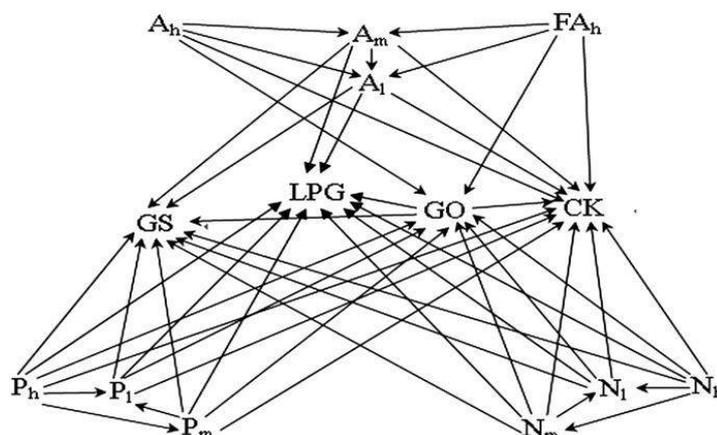


Figure A.7 –14-lump reaction network for the FCC reactions

Table A.2 – Lumps of the 14-lump kinetic model

Lump symbol	Lump	Boiling range
Ph	Heavy paraffinics	500 °C+
Pm	Medium paraffinics	350–500 °C
Pl	Light paraffinics	221–350 °C
Nh	Heavy naphthenics	500 °C+
Nm	Medium naphthenics	350–500 °C
Nl	Light naphthenics	221–350 °C
FAh	Heavy aromatics in resin and asphaltene	500 °C+
Ah	Heavy aromatics expert Fah	500°C+
Am	Medium aromatics	350–500 °C
Al	Light aromatics	221–350 °C
GO	Gasoline	C5-221 °C
LPG	Liquid petroleum gas	C3+C4
DG	Dry gas	C1+C2+H2
CK	Coke	

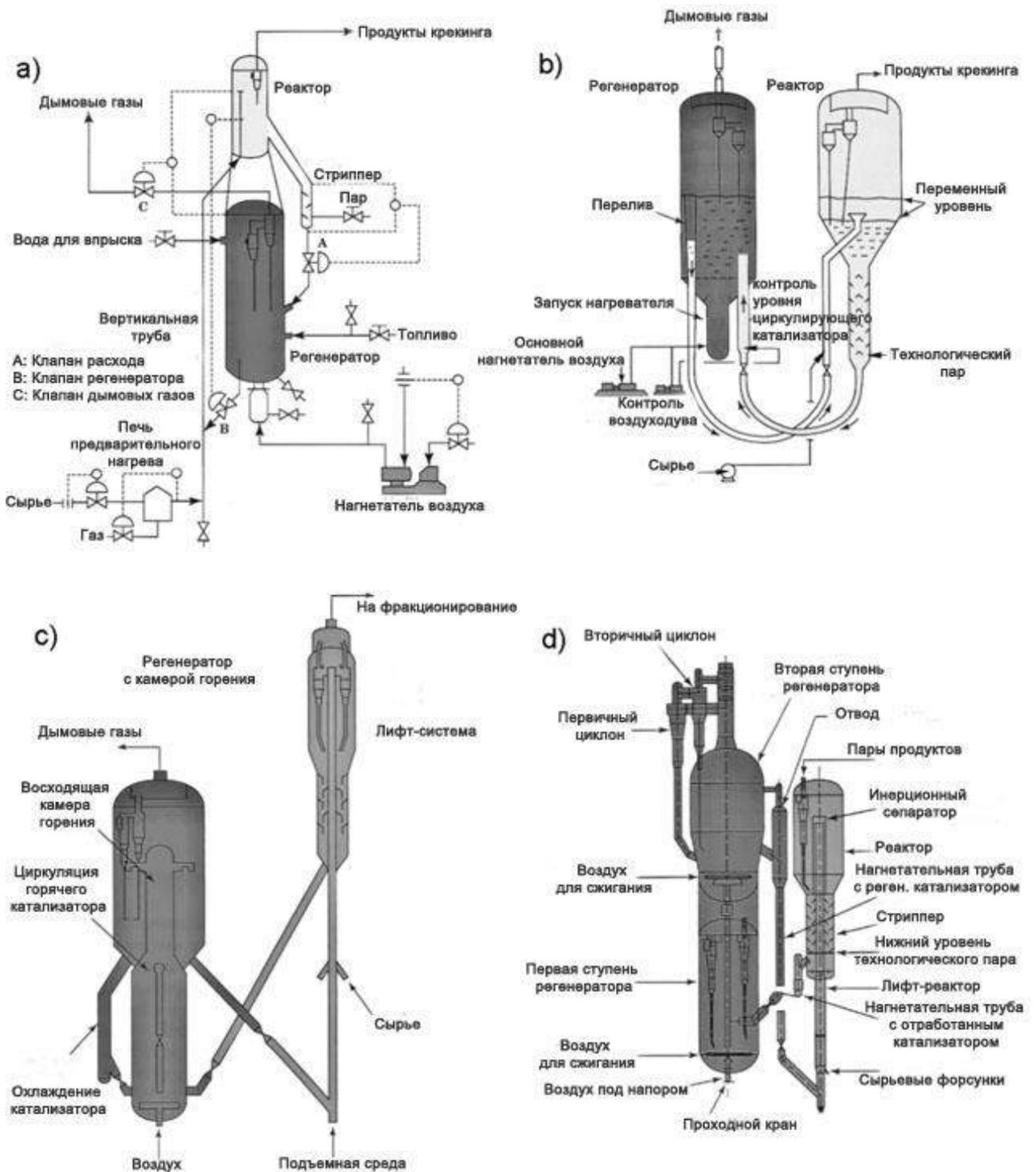
Therefore, at the present time processes of deep conversion processing of oil raw materials, especially catalytic cracking and hydrocracking, are actively implemented at Russian refinery. On the basis of the literature review, we can conclude that the catalytic cracking technology develops rapidly, and is actual in the world, this technique allows producing a valuable light fraction and heavy gas oil feedstock. In this particular construction of industry catalytic cracking units differ significantly and determine unit capacity, quality of the product composition, along with the process mode and type of used cracking catalysts [23-28].

To date, the Russian refineries being catalytic cracking units expected to increase the depth of crude oil conversion processing and increase the yield of high-octane gasoline component. Optimization of catalytic cracking process is possible not only for the improvement of equipment design of the process, but also for using the method of mathematical modeling.

The literature review about the modeling of catalytic cracking processes shows the relevance of models development based on the catalyst deactivation with the coke compounds [29-36]. For processes of deep conversion of oil, the approaches to formalizing schema of hydrocarbons transformations are mostly based on the process for aggregating the boiling point of the individual fractions.

## Приложение Б

Схемы некоторых установок каталитического крекинга: (а) каскадная установка UOP ; (b) модель IV; (c) Exxon установка на флюидизированном катализаторе; (d) R2R установка (Монтгомери)



## Приложение В

### Календарный план-график проведения НИОКР по теме

№ работ	Вид работ	Исполнители	T <sub>кп</sub> , кал. Дн.	Продолжительность выполнения работ																
				январь			февраль			март			апрель			май			июнь	
				3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2		
1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель	4																	
2	Выбор направления исследований	Руководитель, магистрант	3																	
3	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, магистрант	3																	
4	Изучение литературы, составление формализованной схемы превращений	магистрант, инженер	80																	
5	Разработка математической модели	Магистрант, лаборант, руководитель	92																	
6	Расчет на разработанной математической модели	Магистрант	30																	
7	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Магистрант	21																	
8	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель	9																	



## Приложение Г

### Характеристика токсических, пожаро- и взрывоопасных свойств сырья, полупродуктов, готовой продукции и отходов производства

Наименование сырья, полупродуктов, готовой продукции- (вещества, % масс), от-ходов производства	Агрегатное состояние при нор-мальных условиях	Класс опаснос-ти по ГОСТ 12.1.007	ПДК в воздухе рабо-чей зоны производ-ственных помеще-ний, мг/м <sup>3</sup>	Характеристика токсичности (воздействия на организм человека)	Норматив-ные доку-менты
1	2	3	4	4	6
1) Сырье смесевое (вакуумный дистиллят, гач, петролатум, экс-тракт, деасфальтизат)	Горючая жидкость	4	900/300; масляный туман 5	Раздражает слизистую оболочку и кожу челове-ка	ТУ 38.101 1304-90
2) Газ сухой углеводо-родный	газ	4	Предельные углево-дороды С2-С10 900/300, сероводо-род 10 (в смеси с уг-леводородами С1-С5 - 3), метан 7000, пропилен 100	Сухой газ оказывает вредное действие на цен-тральную нервную систему. При вдыхании сме-си воздуха с газом выше ПДК – человек получа-ет острые отравления. Признаками отравления является головокружение, озноб, тошнота и по-теря сознания.	ТУ 38.301-19-134-2001, СТО 7.401102-2001
3) Рефлюксы - головка стабилизации	горючая легковос-пламеняю-щаяся жид-кость	4	300/100	Рефлюкс при попадании на кожу вызывает ее сухость и может привести к обморожению ко-нечностей, дерматитам и экземам. Попадая в ор-ганизм через дыхательные пути пары рефлюкса действуют на центральную нервную систему, вызывают острые и хронические отравления	СТО 401103-2000

1	2	3	4	4	6
4) Фракции бензиновые - компоненты товарных бензинов	бесцветная прозрачная жидкость	4	300/100	<p>Контакт с фракциями бензиновыми вторичных процессов не ведет к поражению центральной нервной системы, сердечно-сосудистой системы, кроветворных органов, нарушению обменных процессов, не вызывает усиленного роста тканей.</p> <p>Не обладают способностью к кумуляции, проникновению через неповрежденные кожные покровы, не вызывает повышенной чувствительности организма. Обладают наркотическим действием, раздражают слизистую оболочку глаз, верхние дыхательные пути и кожные покровы. При длительном воздействии на кожу человека могут вызывать острые воспаления и хронические экземы.</p>	ГОСТ Р 51866-2002, СТО 7.401402-2007
5) Газойль легкий процессов каталитического крекинга и коксования	горючая жидкость	4	900/300	Легкий газойль раздражает слизистую оболочку и кожу человека. При попадании на кожу вызывает ее сухость	ТУ 38.301-19-31-91, СТО 7.401204 -2010
6) Газойль тяжелый	горючая жидкость	4	900/300	Тяжелый газойль раздражает слизистую оболочку глаз и кожу человека	ТУ 38.301-19-87-97, СТО 7.401214-98

1	2	3	4	4	6
7) Катализатор КО-10 (для окисления СО до СО <sub>2</sub> в газах регенерации)	порошкообразный микросферический	4	2	Контакт с катализатором КО-10 не ведет к поражению центральной нервной системы, сердечно-сосудистой системы, кровеносных органов, нарушению обменных процессов. Не обладает способностью к кумуляции, не вызывает усиления роста тканей, обладает слабым раздражающим действием на кожу и слабым повреждающим действием на слизистые оболочки глаза, относится к слабым аллергенам.	ТУ 38.401920-05
8) Катализатор микросферический цеолитсодержащий	порошкообразный микросферический	5	6/2	Катализаторная пыль в концентрациях, превышающих допустимую, раздражающе действует на слизистую оболочку дыхательных путей. Катализатор в воздушной среде и сточных водах в присутствии других веществ и факторов токсичных соединений не образует	ТУ 38.301-19-151-2005 (с изм 1 ÷ 5)
9) Инертный газ	Газ без цвета и запаха	4	не предусмотрена	Человек, находящийся в атмосфере с небольшим содержанием инертного газа в воздухе, испытывает кислородное голодание, а при значительных концентрациях может погибнуть от удушья	ГОСТ 9293-74, СТО 7.401205-2010