



УДК 66.011

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА



MATHEMATICAL MODELING OF THE CATALYTIC CRACKING PROCESS

Халайзаде Турал Рафиг оглы

магистрант

Азербайджанский государственный университет
нефти и промышленности
halayzadetural@gmail.com

Юсубов Фахраддин Вали оглы

доктор технических наук, профессор,
Азербайджанский государственный университет
нефти и промышленности
yusfax@mail.ru

Аннотация. Получена математическая модель процесса каталитического крекинга. Разработанная математическая модель учитывает превращения высокомолекулярных углеводородов, протекающих на поверхности микросферического цеолитного катализатора, и ориентирована на прогнозирование группового состава бензиновой фракции.

Оптимальный выход автомобильного бензина оказался равным $Y = 50.8\%$. Опыты, проведенные при найденных оптимальных режимных условиях, полностью подтвердили достоверность полученных результатов в промышленных условиях.

Ключевые слова: каталитический крекинг, планирование эксперимента, модель, оптимальный режим.

Khalayzadeh Tural Rafig oglu

Undergraduate,

Azerbaijan State University of
Oil and Industry
halayzadetural@gmail.com

Yusubov Fakhraddin Vali oglu

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Azerbaijan State University of
Oil and Industry
yusfax@mail.ru

Annotation. A mathematical model of the catalytic cracking process is obtained. The developed mathematical model takes into account the transformations of high-molecular hydrocarbons occurring on the surface of a microspherical zeolite catalyst, and is focused on predicting the group composition of the gasoline fraction.

The optimal yield of automobile gasoline was equal to $Y = 50.8\%$. Experiments conducted under the found optimal operating conditions fully confirmed the reliability of the results obtained in industrial conditions.

Keyword: catalytic cracking, experiment planning, model, optimal mode.

Термические и многие термокatalитические процессы происходят при высоких температурах. Поэтому сырье необходимо сначала нагреть в трубчатых печах. В некоторых термокatalитических и в некоторых случаях процессах термического крекинга крекированное сырье нагревают под контактом твердого теплоносителя (катализатора), нагретого с сырьем. В процессе термического крекинга в качестве теплоносителя используются газообразные вещества (водяной пар, водород, углеводородные газы) и неэффективные твердые теплоносители (кокс, песок и т.д.). В процессе каталитического крекинга катализатор используется в качестве твердого теплоносителя. Эти катализаторы доступны в размерах порошка или микросферы.

Контакт сырья с теплоносителями различен (нагрев стационарного теплоносителя происходит из-за дыма топлива, сжигаемого в других устройствах, реакторах с кипящим слоем, реакторах элеватора и т.д.). В реакторах с кипящим слоем твердые катализаторы теплопередачи являются порошковыми или микросферными. В обоих случаях размер частиц составляет 10–120 мкм. Под воздействием потока газа или пара частицы катализатора движутся и образуют интенсивный перемешивающий слой, где происходит реакция. Частицы катализатора образуют кипящий слой, похожий по внешнему виду на поток жидкости. Он легко перемещается от одного устройства к другому (под действием собственного веса и вверх с помощью потока газа или пара).

Реакторные блоки для установок кипящий слоя отличаются расположением реактора и регенератора. Реактор, работающий по этому принципу, в основном состоит из следующих секций:

- 1) реакционная зона – это также называется объемом, занятым кипящим слоем;
- 2) испарительная часть – где пары углеводородов испаряются над катализатором отработавших газов;
- 3) осадочная часть – где пары реакции отделяются от частиц катализатора. Катализатор в последний раз очищают от продуктов реакции в циклонном сепараторе. Циклон-сепаратор расположен над отстойником.

Кипящий слой создается потоком пара, подаваемого катализатором через распылительное сопло. Объем кипящий слоя регулируется продолжительностью времени пребывания катализатора в реакторе (2–10 минут). В этом случае диаметр реактора принимается таким, чтобы скорость паров в



кипящий слой составляла 0,4–0,7 м/с. Высота кипящий слоя, который определяет продолжительность реакции, определяется качеством сырья и активностью катализатора. При использовании трудно разлагаемого сырья и низко активных катализаторов усилие в кипящий слой должно быть высоким, иначе уровень кипящий слоя будет низким [1].

Дезактивированный катализатор непрерывно выливается в испаритель. Особое внимание уделяется испарению катализатора. Плохое испарение приводит к потере сырья, увеличению выхода кокса, увеличению содержания водорода, увеличению расхода воздуха на регенерацию и так далее. вызывает. Поэтому особое внимание уделяется испарителю. В испарительной части с помощью водяного пара создается кипящий слой.

Высота зоны седиментации реактора зависит от расположения циклонных сепараторов (одно-, двух-, иногда трехступенчатых), установленных в этой части, и их эффективной работы. Как правило, диаметр осаждаемой части такой же, как у реакционной зоны реактора.

Подъемные реакторы и установки для крекинга в кипящий слой более широко используются в промышленности. В таких реакторах сырье и рециркуляция поступают в реактор по различным линиям. Продукты крекинга из свежего сырья быстрее отделяются от катализатора, проходят через циклонную систему и удаляются из зоны седиментации. Рециркуляция приводит к образованию трещин в кипящий слой.

Комбинированная установка каталитического крекинга, эксплуатируемая в нашей стране, работает по схеме переработки вакуумного дистиллята прямого обжига и гидроочистки дистиллята дизельного топлива по топливной схеме. Мощность установки вакуумной дистилляции составляет 2000 тыс. т / год, а переработка вакуумного дистиллята по принятой технологии позволяет получать следующие продукты:

- высокооктановый компонент для бензина;
- пропан-пропиленовые и бутан-бутиленовые фракции как сырье для алкилирования и нефтехимии;

- фракция каталитического крекинга 195–350 °С направляется на очистку водорода;

Кипящие фракции каталитического крекинга при температуре 300–420 °С и выше 420 °С в качестве компонента котельного топлива и в качестве сырья для 43-ступенчатой установки плавного коксования;

- сухие углеводородные газы;
- сероводород, растворенный в растворе метилдиэтанолamina.

Следующие блоки предназначены для процесса каталитического крекинга:

- реакторный блок;
- установка ректификации и обработки конденсата;
- воздушный компрессор.

Суть процесса каталитического крекинга углеводородов основана на разложении высокомолекулярных компонентов сырья на более мелкие молекулярные соединения и распределении водорода по разорванным «углерод-углеродным» связям. Это приводит к образованию продуктов крекинга и кокса, осаждаемого на поверхности катализатора [2–4].

Процесс каталитического крекинга можно представить следующим образом:

- попадание сырья на поверхность катализатора (внешняя диффузия);
- трещины на поверхности катализатора и частично на внутренних порах;
- десорбция нереакционноспособной части продуктов и сырья;
- удаление продуктов крекинга из зоны реакции для дальнейшей ректификации.

Принципиальная технологическая схема установки каталитического крекинга представлена на рисунке 1.

Основными технологическими параметрами, влияющими на требуемое качество и коэффициент текучести продуктов крекинга, являются:

- свойства применяемого катализатора крекинга;
- температура процесса;
- количество циклов катализатора;
- время контакта сырья и катализатора;
- качество крекинга сырья;

Катализатор крекинга должен обладать следующими свойствами, чтобы обеспечить максимальный выход целевых продуктов и минимальное количество вторичных продуктов, а также для достижения высоких технико-экономических показателей:

- высокая активность, которая определяет более глубокую трансформацию сырья при тех же условиях;
- высокая селективность, характеризующая способность катализатора ускорять реакции, идущие в нужном направлении, снижать скорость вторичных реакций.

Высокие регенеративные свойства, характеризующиеся способностью быстро и многократно восстанавливать свою активность, селективность без разрушения пористой структуры и распадающихся частиц при окислительной регенерации. Стабильность, селективность и механические свойства катализатора во время работы очень важны для каталитических систем с кипящий слоем.

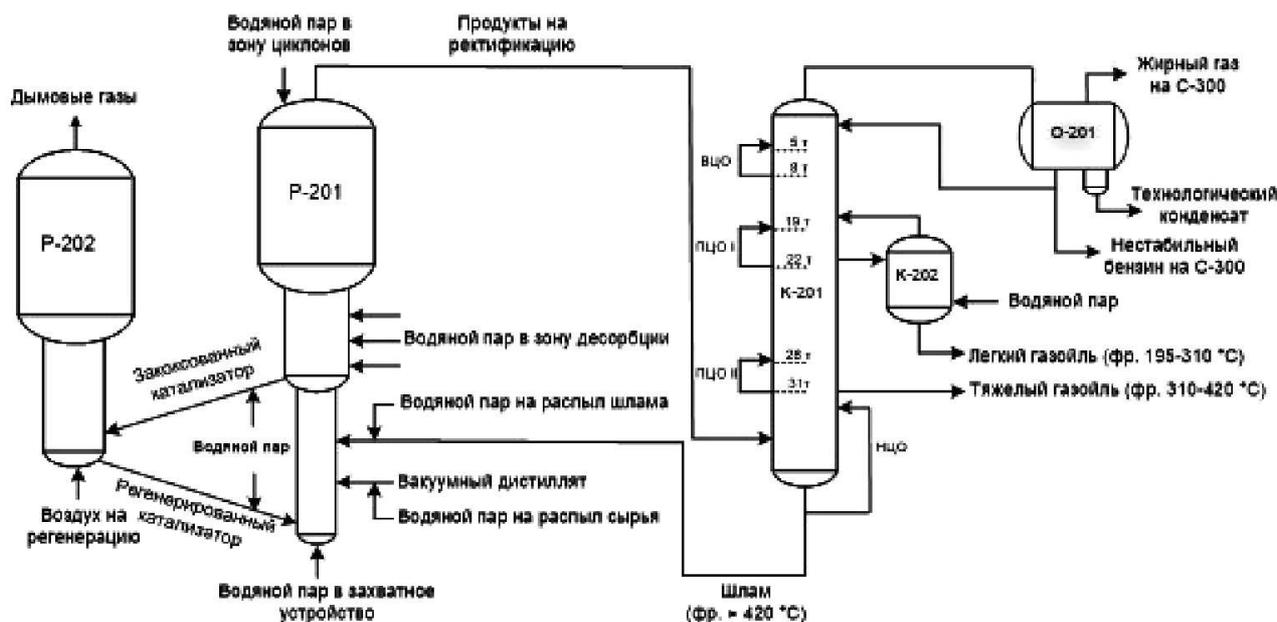


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема процесса каталитического крекинга вакуумного газойля: P-201 – реактор; P-202 – регенератор; ВЦО, НЦО, ПЦО I, ПЦО II – верхнее, нижнее, первое и второе циркуляционные орошения; K-201, K-202 – ректификационная и отпарная колонны; O-201 – газовоодоотделитель; C-300 – секция абсорбции и газофракционирования

Технологический режим работы устройства основан на следующих основных параметрах:

- 1) расход и температура сырья – $160\text{--}380 \text{ м}^3 / \text{час}$ и не более 340°C ;
- 2) расход шлама в реактор – не более $20 \text{ м}^3 / \text{час}$;
- 3) водяного пара в захватное устройство лифт-реактора – $5000\text{--}8300 \text{ м}^3 / \text{час}$;
- 4) температура в середине кипящего слоя и давление в отстойной зоне регенератора – не должно превышать 700°C и $0,14 \text{ МПа}$;
- 5) температура регенерированного катализатора – не должен превышать 700°C ;
- 6) температура крекинга и давление в отстойной зоне реактора – 515°C и $0,125 \text{ МПа}$.

При этом оптимизация режимов работы установки на стадии каталитического превращения высокомолекулярных углеводородов в лифт-реакторе определяется, в первую очередь, в зависимости от характеристик перерабатываемого сырья, температуры сырья и регенерированного катализатора, его активности, а также кратности циркуляции данных потоков [5].

Учитывая, что в процессе каталитического крекинга переработке подвергается тяжелое нефтяное сырье (фр. $350\text{--}570+^\circ \text{C}$), а также большое число параметров, влияющих на показатели процесса, для исследования свойств и управления химико-технологическим объектом использован комплексный подход, на основе метода математического моделирования

Моделирование работы промышленных установок каталитического крекинга

При моделировании многокомпонентного процесса наиболее важным этапом, определяющим прогнозирующую способность модели, является выбор уровня детализации механизма каталитических превращений групп углеводородов, а также описание дезактивации катализаторов с использованием селективных или неселективных моделей [6].

На основе установленных углеводородных структур составлен список возможных реакций, содержащих высокомолекулярные углеводороды вакуумной перегонки, проведен подробный термодинамический анализ реакций процесса каталитического крекинга с использованием методов квантовой химии, а температура каталитического крекинга преобразуется в температуру каталитического крекинга при первичных и вторичных реакциях.

Уровень детализации химических превращений при кинетическом описании выбран в зависимости от требуемой предсказательной силы модели в отношении ряда конкретных задач (прогнозирование группового состава и октанового числа бензиновой фракции, состава жирного газа, и кокса) и определен чувствительностью модели к составу перерабатываемого сырья, набором экспериментальных и лабораторных данных при идентификации групп углеводородов тяжелых фракций.

Разработанная формализованная схема учитывает превращения высокомолекулярных углеводородов, протекающих на поверхности микросферического бицеолитного катализатора, и ориентирована на прогнозирование группового состава бензиновой фракции и жирного газа, в частности, содержания пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций, и кокса.



При прогнозировании активности регенерированного катализатора учтено совместное влияние тяжелых металлов в сырье крекинга, поскольку увеличение содержания никеля в сырье крекинга способно снижать дезактивирующее действие (деалюминирование) ванадия, но увеличивать дегидрирующую способность катализатора, что приводит к увеличению степени его закоксованности.

При исследовании и планировании эксперимента процесса коксования в общем виде уравнение регрессии, полученное на основании опытных данных, описывается следующим образом (разделения ряда Тейлора).

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^N b_j \cdot x_j + \sum_{\substack{U,j=1 \\ U \neq j}}^N b_{Uj} \cdot x_U \cdot x_j + \sum_{j=1}^N b_{jj} \cdot x_j^2 + \dots, \quad (1)$$

где b_0 – свободный член уравнения регрессии; b_j – линейный эффект; b_{jj} – квадратный эффект; b_{Uj} – эффектами парного взаимодействия.

В качестве основных факторов, влияющих на выход автомобильного бензина Y (%), выбраны следующие показатели: X_1 – расход сырья, м³/ч; X_2 – Водяного пара в захватное устройство лифт-реактора, м³/ч; X_3 – Температура в середине кипящего слоя в отстойной зоне регенератора. Основные уровни для факторов приведены в таблице 1

Таблица 1 – Основные уровни для факторов

факторы	X_1	X_2	X_3
верхний уровень +1	380	8300	700
основной уровень 0	270	6600	695
нижний уровень -1	160	5000	690

Получена математическая модель процесса каталитического крекинга (1)

$$Y = 48,680 - 0,841 \cdot X_3 - 0,500 \cdot X_1 \cdot X_2 + 1,500 \cdot X_1 \cdot X_3 + 1,000 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,562 \cdot X_1^2. \quad (1)$$

Применение разработанной математической модели процесса каталитического крекинга (1) позволяет комплексно оценить влияние состава сырья, основных параметров технологического режима, в частности температуры регенерированного катализатора и сырья, кратности циркуляции катализатора, расхода пара и др. на выход бензиновой фракции, жирного газа и кокса, а также изменение активности катализатора. Прогнозные расчеты позволяют корректировать режимы эксплуатации аппарата для увеличения выхода целевого продукта при сохранении высоких октановых характеристик и снижении избыточного коксообразования.

Литература:

1. Səfərov Q.İ., Məmmədov A.S. Neft və qaz emalının texnologiyası. – Maarif, 2000. – 464 s.
2. Jorge Ancheyta. Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining. – John Wiley & Sons, Inc. Published, 2011.
3. Современное состояние и тенденции развития процесса каталитического крекинга / Д.С. Ершов [и др.] // Fundamental research. – 2017. – № 12. – С. 282–286.
4. Неведов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. – М. : Химия, 1992. – 265 с.
5. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки : справочник / под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыковой; пер. с англ. 3-го изд. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2012. – 944 с.
6. Ivanchina E.D., Ivashkina E., Nazarova G.Y. Mathematical modelling of catalytic cracking riser reactor // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Vol. 329. – P. 262–274.

References:

1. Səfərov Q.İ., Məmmədov A.S. Neft və qaz emalının texnologiyası. – Maarif, 2000. – 464 s.
2. Jorge Ancheyta. Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining. – John Wiley & Sons, Inc. Published, 2011.
3. Current state and development trends of the catalytic cracking process / D.S. Yershov [et al.] // fundamental research. – 2017. – № 12. – P. 282–286.
4. Nefedov B.K., Radchenko E.D., Aliyev R.R. Catalysts of processes of deep oil refining. – M. : Chemistry, 1992. – 265 p.
5. Meyers R.A. Main processes of oil refining : Reference / edited by O.F. Glagoleva, O.P. Lykova; TRANS. from the 3rd ed. – SPb. : PSC «Profession», 2012. – 944 p.
6. Ivanchina E.D., Ivashkina E., Nazarova G.Y. Mathematical modelling of catalytic cracking riser reactor // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Vol. 329. – P. 262–274.