

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Модернизация реакционного узла установки каталитического
крекинга»

Студент

С.А. Бондарь

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

П.А. Глухов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 2018г.

Тольятти 2018

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 54 с., 11 рисунков, 14 таблиц, использовано 25 источников, 3 л. графического материала.

БЕНЗИН, КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ, КАТАЛИЗАТОРЫ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ, БЕНЗИНОВАЯ ФРАКЦИЯ.

Объектом исследования является АО «СНПЗ» установка каталитического крекинга.

Цель работы – оптимизация процесса каталитического крекинга на усовершенствованном, модифицированном катализаторе.

Графическая часть выполнена на 3 листах и включает технологическую схему установки каталитического крекинга, таблицу материального и теплового баланса при работе на базовом катализаторе, таблицу материального и теплового баланса при работе на катализаторе проектного варианта.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы каталитического крекинга, механизм процесса, его термодинамика, кинетика и применяемые катализаторы. Проведена сравнительная характеристика существующего и предлагаемого катализаторов. Доказано, что предлагаемый катализатор является более активным и долгосрочным, тем самым повышает выход целевого продукта.

Проведены расчеты материального и теплового баланса при работе на разных катализаторах, проведён базовый и проектный расчёт реактора.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

ABSTRACT

Graduation qualification work 54 pages, 11 figures, 14 tables, used 25 sources, 3 sheets of graphic material.

GASOLINE, CATALYTIC CRACKING, CATALYSTS, TECHNOLOGICAL CALCULATIONS, PETROL FILLING.

The object of the research is AO "SNPZ" catalytic cracking unit.

The aim of the work is to optimize the catalytic cracking process on an improved, modified catalyst.

The graphical part is made on 3 sheets and includes the technological scheme of the catalytic cracking unit, the material and heat balance table for operation on the base catalyst, the material and heat balance table when working on the catalyst of the project variant.

In the theoretical part, the physicochemical basis of catalytic cracking, the mechanism of the process, its thermodynamics, kinetics and the catalysts used are considered. A comparative analysis of the existing and proposed catalysts is carried out. It is proved that the proposed catalyst is more active and long-term, thereby increasing the yield of the desired product.

Calculations of material and heat balance were carried out when working on different catalysts, the basic and design calculation of the reactor was carried out.

The final qualifying work was carried out in the text editor Microsoft Word 7.0 and presented on an electronic medium.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	6
1.1 Физико-химические основы каталитического крекинга.....	6
1.2 Механизм каталитического крекинга.....	7
1.2.1 Стадия инициирования.....	7
1.2.2 Развитие цепи.....	12
1.2.3 Обрыв цепи.....	15
1.2.4 Влияние катализатора и рабочих переменных на механизм реакции...15	
1.3 Кинетика и термодинамика процесса.....	16
1.4 Катализаторы, применяемые в процессах крекинга.....	18
1.4.1 Оксидные катализаторы.....	18
1.4.2 Катализаторы на основе цеолита.....	19
1.4.3 Катализаторы на основе углеродных нанотрубок.....	24
1.4.4 Катализаторы на основе SAPO-34.....	29
1.5 Патентный обзор.....	30
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	32
2.1 Выбор катализатора.....	32
2.2 Описание технологической схемы процесса.....	33
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	35
3.1 Материальный баланс для исходного катализатора.....	35
3.2 Материальный баланс для предлагаемого катализатора.....	37
3.3 Тепловой баланс для исходного катализатора.....	41
3.4 Тепловой баланс для предлагаемого катализатора.....	44
3.5 Технологический расчет реактора.....	48
3.5.1 Базовый расчет.....	48
3.5.2 Проектный расчет.....	49
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	51
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИСТОЧНИКОВ.....	52

ВВЕДЕНИЕ

Каталитический крекинг решает одну из главных задач нефтехимии на современном этапе развития нефтеперерабатывающей индустрии, а именно увеличение полноты использования нефти и увеличение глубины её переработки. Это особенно актуально в связи с ожидаемым в ближайшем будущем сокращением нефтяных запасов и увеличением затрат на дальнейшую разработку действующих источников. Единственным способом получить больше топлива из одного количества нефти является максимальное использование всех сырьевых ресурсов. Для этого «тяжелые», обладающие относительно высокой молекулярной массой углеводородные молекулы подвергаются реакциям, сопровождаемым разрывом углерод-углеродных связей и в итоге получают более «легкие» молекулы. Данная работа направлена на анализ возможности увеличения глубины переработки тяжелых нефтяных остатков и модернизации технологии каталитического крекинга.

Цель работы – увеличение глубины переработки вакуумного газойля для получения большего количества легких углеводородов бензиновой фракции.

В соответствии с поставленной целью сформулированы следующие задачи работы:

1. Провести анализ научной и научно-технической литературы по рассматриваемой теме.
2. Выбрать и обосновать технологическое решение по модернизации установки каталитического крекинга
3. Описать технологию производства и сделать необходимые расчеты.
4. Оценить эффективность предлагаемой модернизации.

Практическая значимость работы заключается в том, что направление модернизации предлагается на основе анализа действующей установки каталитического крекинга НПЗ, расположенного в г. Сызрань Самарской области. Проводится анализ как технологической схемы, так и применяемого катализатора, и условий проведения процесса.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Физико-химические основы каталитического крекинга

В температурных условиях процесса термодинамически обусловлено протекание большого числа химических реакций. К числу важнейших из них можно отнести следующие: 1) крекинг парафиновых углеводородов с уменьшением их молекулярной массы; 2) крекинг нафтеновых углеводородов с образованием олефиновых; 3) деалкилирование алкилароматических углеводородов; 4) отщепление алкил-заместителей в алкилароматических углеводородах; 5) крекинг олефиновых углеводородов с уменьшением их молекулярной массы; 6) изомеризацию углеводородов; 7) перераспределение алкильных заместителей в ароматических углеводородах; 8) перераспределение водорода в ненасыщенных структурах; 9) полимеризацию углеводородов; 10) конденсацию углеводородов.

Реакционная способность углеводородов по отношению к разрыву связи С-С убывает в такой последовательности: алкены и циклоалкены > арены (ароматические углеводороды) с числом атомов углерода в алкильной группе более 3 > нафтеновые и изопарафиновые углеводороды > нафтоароматические > н-парафиновые > полиметилбензолы > моноалкилбензолы с числом атомов углерода менее 3.

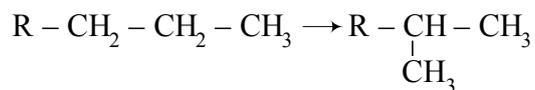
В связи с тем, что реальное сырье состоит из смеси большого количества различных углеводородов, при каталитическом крекинге одновременно протекают все перечисленные выше реакции [1].

Парафиновые углеводороды. При каталитическом крекинге алкана в результате разрыва связей С-С образуется минимум две более мелких молекулы, содержащих, как правило, 3 и более атомов углерода - одна алкана (в том числе, может быть, н-алкана) и вторая - непредельного углеводорода:

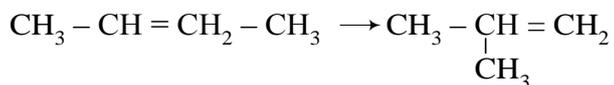


Кроме разрыва углеродной цепи при использовании катализаторов велика

вероятность протекания, в отличие от термического крекинга, реакции изомеризации алканов и алкенов:



(R- углеводородный радикал неразветвленного строения)



Поэтому при каталитическом крекинге алканов получаемый бензин имеет более высокое октановое число по сравнению с бензином термического крекинга.

Специфичными особенностями каталитического крекинга парафинов являются:

- тенденция к расщеплению молекул в нескольких местах, благодаря чему получают углеводороды с низкой молекулярной массой. Газообразные углеводороды в основном состоят из трех и более атомов углерода (главным образом, пропан, пропилен, бутан, бутилены) а содержание метана и этана незначительно;

- повышенное содержание ароматических углеводородов в жидких продуктах;

- значительное содержание изопарафинов, что является результатом полимеризации, изомеризации, гидрирования олефинов [2].

1.2 Механизм каталитического крекинга

1.2.1 Стадия инициирования

Каталитический крекинг углеводородов представляет собой цепную реакцию, которая протекает по теории карбоний-ионов, разработанной Уитмором [7]. Этот цепной механизм включает в себя три элементарных этапа: инициирование, развитие цепи и обрыв цепи. Стадия инициирования

представлена атакой активного центра на реагирующую молекулу с образованием активированного комплекса, который в газовой фазе или при использовании жидких суперкислот будет соответствовать образованию карбокатиона. Развитие цепи представлено переносом гидридного иона из молекулы-реагента в адсорбированный ион карбения. Наконец, этап обрыва цепи соответствует десорбции адсорбированного иона карбения с образованием олефина при восстановлении исходного активного центра [3].

Более подробно, этап инициирования, если рассматривать олефин в качестве реагента, соответствует атаке одного кислотного центра Брэнстеда от катализатора к двойной связи олефина-реагента с образованием иона карбения. Это, безусловно, происходит в газовой фазе или в присутствии жидких суперкислот, где положительный заряд стабилизируется анионом [4].

Когда олефин взаимодействует с твердыми кислотами и, более конкретно, с цеолитами, слабые кислые центры Брэнстеда уже активны и реакции, описанные выше, могут легко возникать. Казанский предположил, что активация реагента и процесс изомеризации происходят в два этапа. Во-первых, образование алкоголята поверхности путем добавления протона из цеолита, а на второй стадии алкогольат разлагается с получением изомеризованного продукта. После протонирования олефина процесс заряженной изомеризации может происходить через согласованный механизм через переходное состояние, представленный на рисунке 1 [5].

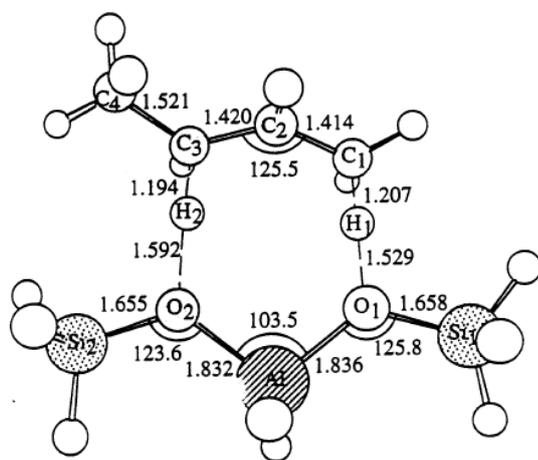


Рисунок 1 - Согласованный механизм изомеризации заряда.

Образование этого переходного состояния включает 16,1 ккал моль; это хорошо согласуется с наблюдаемыми экспериментальными значениями, которые колеблются от 15 до 20 ккал моль. Разветвленная изомеризация также происходит на цеолитах, через протонированное циклопропановое кольцо, показанное на рисунке 2, и, как будет показано ниже, это может играть важную роль во время крекинга линейных парафинов и олефинов. [3]

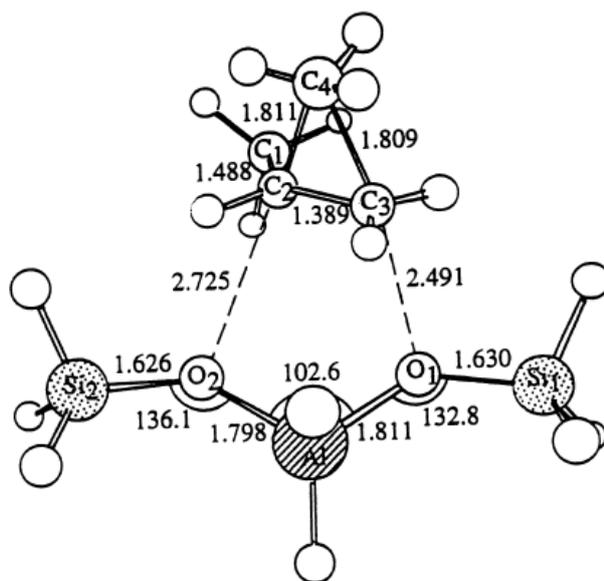
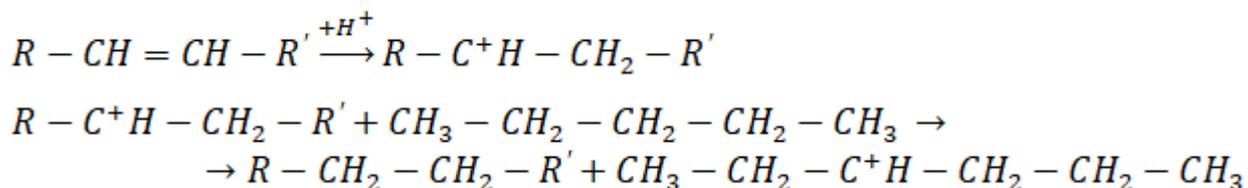


Рисунок 2 - Переходное состояние разветвленной изомеризации в линейных бутенах по цеолитам. Расстояния в ангстремах и углах в градусах.

Третья реакция, которая может произойти, когда протон попал на олефин, представляет собой крекинг связи С-С, расположенной в положении β по отношению к углероду, поддерживающему положительный заряд (β -расщепление) [2]. Во время этого процесса следует избегать образования первичных ионов карбения, и это происходит, если в процессе крекинга С-С происходит замещение водорода и изомеризация разветвления.

В литературе существует общее согласие относительно природы активных участков и глобального механизма, с помощью которого происходит крекинг олефинов и алкилароматических соединений. Однако это не относится к крекингу парафинов, где этап инициирования широко обсуждается. Сначала считалось, что присутствие олефинов даже на уровне следов было необходимо для инициирования крекинга парафина. В этом механизме следы олефинов

легко протонированы и образующиеся ионы карбения способны абстрагировать гидридный ион от парафина, создавая таким образом ион карбения, необходимый для поддержания реакции парафина:



Было также заявлено, что олефины, необходимые для иницирования крекинга парафинов, могут быть образованы прямым воздействием протона на HC связь парафина с получением H₂ и олефина аналогично тому, как это происходит в присутствии жидких суперкислот [6].

Используя 3-метилпентан и н-гексан в качестве реагентов, Хааг и Дессау предложили схему реакции и активные центры для стадии иницирования при крекинге парафинов, показанных на рисунке 3 [7].

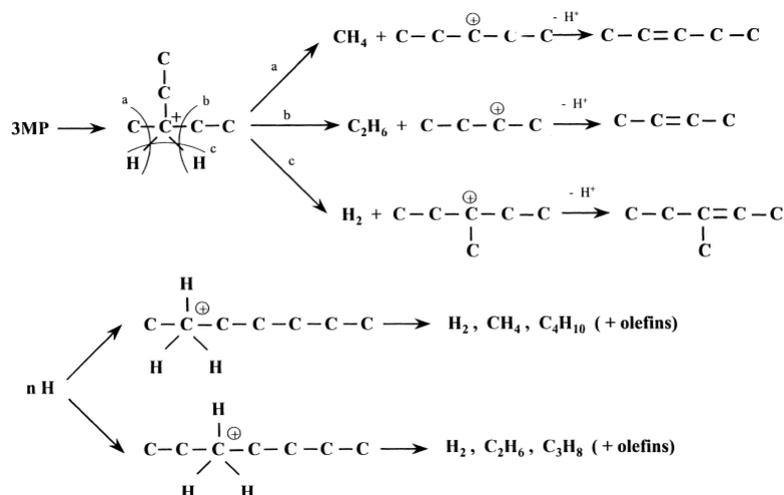


Рисунок 3 - Протолитический крекинг 3-метилпентана и н-гексана через пентакоординированные ионы карбония.

Таким образом, скорости образования H₂, CH₄ и C₂H₆ при крекинге н-бутана практически одинаковы, и когда механизм изучается с помощью молекулярных орбитальных расчетов, установлено, что более низкая энергия активации необходимая для протолитического крекинга в центральном атоме, компенсируется большей энтропией активации внешней связи. Эта

компенсация делает равновероятным разрыв любой из связей С-С в н-бутане [4].

Другими словами, образование олефина будет первым шагом вместо прямой атаки протона на С-С связь. Наконец, те же авторы заключают, что при более низких температурах на твердых кислотах механизм активации парафинов еще не был четко продемонстрирован [8].

Недавно Киссин предложил новый механизм инициирования крекинга парафином, в котором участвуют центры кислоты Брэнстеда. Более конкретно, во время крекинга изоалканов образуется большее количество продуктов с короткой цепью. Чтобы объяснить это, автор предлагает, чтобы крекинг происходил при связи С-С в позиции по отношению к активным участкам, которые всегда расположены на третичном углероде, как показано на рисунке 4 [9].

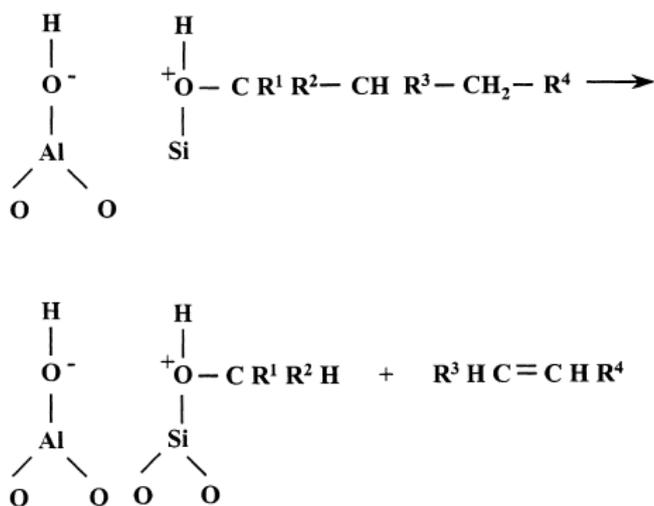


Рисунок 4 - Предлагаемый механизм крекинга алканов.

Этот механизм предсказывает большое количество олефинов, что подразумевает образование молекулярного H_2 . Хотя это интересное предложение, к сожалению, рабочая температура, используемая автором, была слишком низкой ($150\text{ }^\circ\text{C}$), и, кроме того, количество произведенного H_2 не определялось экспериментально [10].

В заключение, текущие знания, безусловно, указывают на то, что активные участки Брэнстеда вмешиваются в стадию инициирования для

крекинга олефинов и алкилароматических соединений, а также в возможном протолитическом крекинге парафинов.

1.2.2 Развитие цепи

Независимо от механизма инициирования и крекинга, когда связь С-С нарушается, на поверхности остается «инертный карбений». Это может либо десорбировать, что дает один олефин или один парафин, когда крекинг происходит через протолитическое или β -расщепление соответственно или может взаимодействовать с одной молекулой реагента. Для случая парафина теоретически было исследовано взаимодействие с ионами карбения, и традиционно было предложено распространить развитие цепи, когда ион карбения регенерирует гидридный ион из парафина-реагента, а в то время как первый будет десорбироваться в виде парафина, молекула реагента будет превращена в ион карбения, который сможет либо изомеризоваться, либо / или трещинообразовать, поэтому поддерживать цепочку реакций. Когда это взаимодействие было тщательно изучено в газовой фазе, было обнаружено, что образуется стабильное карбокатионное промежуточное соединение, показанное на рисунке 5 [8].

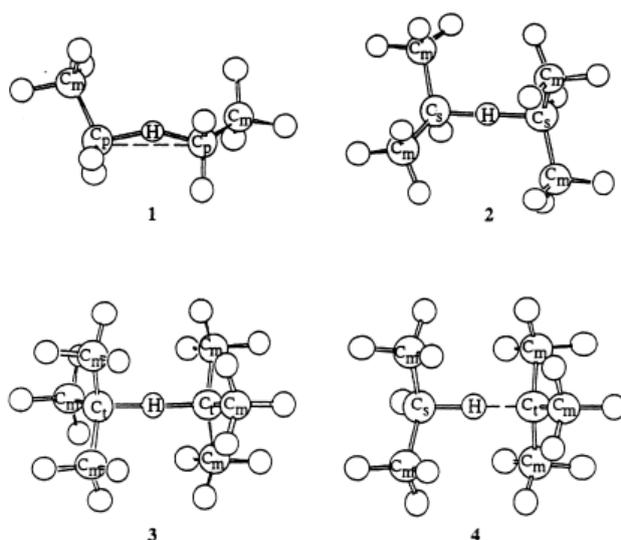


Рисунок 5 - Гидридная передача между различными ионами карбения и парафинами в газовой фазе:

- (1) $(C_2H_5 - H - C_2H_5)^+$;
- (2) $(C_3H_7 - H - C_3H_7)^+$;
- (3) $(трет - C_4H_9 - H - трет - C_4H_9)^+$;
- (4) $(C_3H_7 - H - трет - C_4H_9)^+$ [46].

Это представляет собой связь С-Н-С, которая является биелектронной и трицентричной, и геометрия которой изменяется в зависимости от присутствующих атомов углерода.

После того как происходит перенос гидрида и образуется «ион карбения» молекулы-реагента, иногда становится трудно визуализировать β -расщепление без участия первичного иона карбения. Таким образом, из-за высокой неустойчивости первичных ионов карбения был сделан поиск альтернативных путей крекинга, которые предотвращают образование первичных карбкатионов. Таким образом, Зи предложил новый механизм для крекинга ионов карбения, который включает участие структур РСР. Механизм представлен на рисунке 6 [11].

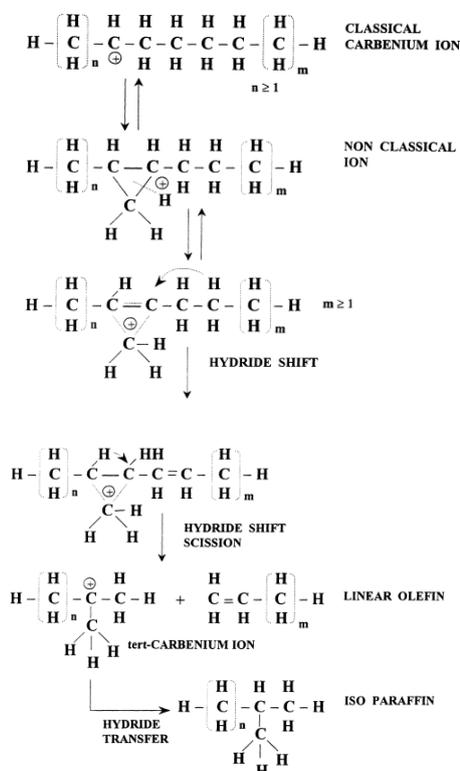


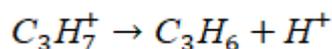
Рисунок 6 - Предлагаемый механизм катализируемого кислотой крекинга нормальных парафинов.

Этот механизм не только предотвращает участие первичных ионов карбения, но также может объяснить высокий выход изопарафинов, полученных при крекинге *n*-парафинов. Напротив, если доминирует протолитический крекинг, тогда будет получено больше линейных парафинов, метана, этана и H_2 [12].

Изобутан в дополнение к третичному углероду имеет третичную связь C-H, которая может легко реагировать либо с помощью протонной атаки, либо с помощью реакции переноса гидрида [5]. Как следствие, изобутан дает H_2 , CH_4 , *n*-бутан, пропан и *i*-бутен в качестве первичных продуктов. Среди них только протоны прототип генерируют только H_2 и CH_4 , тогда как остальные продукты получают бимолекулярным путем, включающим гидридный перенос и β -расщепление. В этом случае в этом случае легко найти не только относительный вклад каждого из этих двух механизмов на данный катализатор, но и рассчитать длину цепи (количество цепей на инициирующее событие) с помощью соотношения между бимолекулярным развитием и мономолекулярной реакцией. Очевидно, что «длина цепи» будет зависеть от среднего времени жизни иона карбения или его концентрации на поверхности катализатора, что, в свою очередь, будет зависеть от природы реагента и катализатора. Более конкретно, в случае цеолитов наблюдается увеличение «длины цепи» при увеличении отношения каркаса Si / Al. С другой стороны, подробные кинетические исследования, включая связывание каталитических циклов, также позволили выделить протолитический крекинг из других реакций. Таким образом, можно вычислить кинетические константы скорости для разных групп реакций, возникающих при каталитическом крекинге [13].

1.2.3 Обрыв цепи

Передача цепи прекращается, когда поверхность «ионы карбения» десорбируется и регенерируется кислородный участок Брэнстеда катализатора. Этот шаг - это всего лишь обратная сторона адсорбции одного олефина и может быть записана как



С помощью этого простого шага завершается механизм крекинга [8].

1.2.4 Влияние катализатора и рабочих переменных на механизм реакции

Хааг и Дессау обнаружили, что энергия активации была выше для протолитической, чем для механизма β -расщепления. Таким образом, можно ожидать, что мономолекулярный механизм будет преобладать при высоких температурах реакции. Более того, мономолекулярный характер протолитического и бимолекулярного характера β -расщепления заставит бывшее преобладать при низких парциальных давлениях углеводородов и более низких уровнях конверсии. Эти выводы подтверждались работами Рикерта и Чжоу, которые наблюдали период индукции при крекинге парафинов (что типично для бимолекулярных реакций) только при температурах реакции ниже 200 °С. Аналогичным образом Лукьянов и др. наблюдали только важный вклад переноса гидрида при крекинге н-гексана с ZSM-5 при температурах реакции ниже 400 °С.

Аналогичным образом, когда отношение протолитического и гидридного переноса было получено на основе парафинов и олефинов, полученных во время крекинга н-гептана, было также обнаружено, что это отношение увеличивается при уменьшении размеров пор цеолита, как показано на рисунке 7 [3].

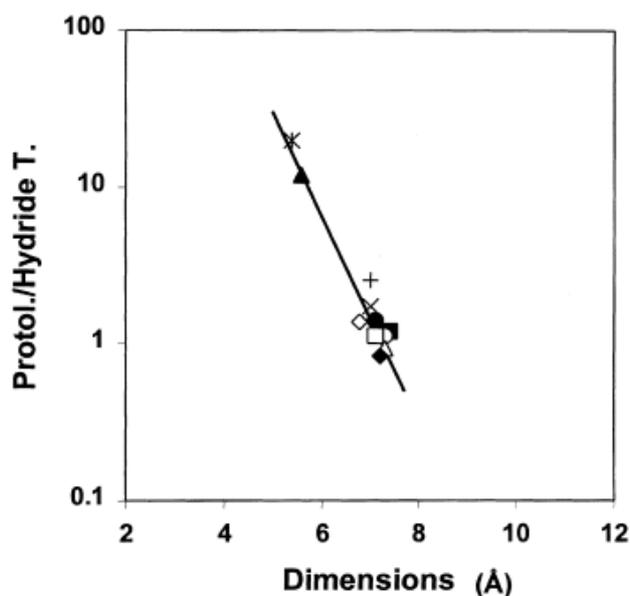


Рисунок 7 - Протолитическое / гидридное отношение переноса по отношению к размерам пор при крекинге n-гептана по разным цеолитам.

Отношение протолитического к механизму β -расщепления важно не только с фундаментальной точки зрения, но и имеет важное значение для реальной единицы FCC. Действительно, распределение продукта, полученное чисто протолитическим крекингом, будет очень похоже на то, которое получено механизмом радикального типа, то есть более крупным производством H_2 , CH_4 , C_2 и олефина / парафина. Более того, он будет производить менее разветвленные продукты и более низкую селективность к бензину и дизельному топливу.

1.3 Кинетика и термодинамика процесса каталитического крекинга

Выражение химического превращения в терминах элементарных стадий карбоциационной химии резко сокращает число кинетических параметров. Количество типов элементарных шагов может быть уменьшено путем отбрасывания тех, которые связаны с ионами метил- и первичного карбения, которые намного менее стабильны, чем вторичные и третичные ионы карбения. Если, кроме того, предполагается, что уровень энергии иона карбения полностью определяется его типом (вторичным, третичным), число

коэффициентов скорости для элементарных стадий изомеризации ограничено 12: 4 для гидридных сдвигов [$k'_{HS}(s; s)$; $k'_{HS}(s; t)$; $k'_{HS}(t; s)$; $k'_{HS}(t; t)$] 4 для метильных сдвигов [$k'_{MS}(s; s)$; . . .] и 4 для PCPbranching [$k'_{PCP}(s; s)$; . . .] [14]. Для учета возможных эффектов структуры в данном типе иона карбения элементарные этапы должны быть дополнительно разложены на то, что Фромент и коллеги называли одиночными событиями. В терминах теории переходных состояний коэффициент скорости элементарного шага может быть рассчитан по формуле (1.1).

$$k' = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{0\ddagger}}{RT}\right) \quad (1.1)$$

Изменение стандартной энтропии, связанной с трансформацией реагента в переходное состояние, состоит из нескольких вкладов: поступательного, колебательного и вращательного. Взяв последнее, чтобы быть репрезентативным для структуры и учета возможной хиральности, разрешающий ротационный вклад в $\Delta S^{0\ddagger}$ можно объяснить глобальными симметриями числа реагентов и переходного состояния $\sigma_{g1,r}$ и $\sigma_{g1,\ddagger}$. Тогда коэффициент скорости можно определить по формуле (1.2).

$$k' = n_g k \quad (1.2)$$

где n_g называется числом одиночных событий [11].

Влияние структуры и количества C-атомов на DНг можно рассчитать по соотношению между энергией активации элементарного шага и энтальпией реакции, предложенной Поланьи и которая написана для экзотермического шага по формуле (1.3).

$$E_a = E_0 - \alpha |\Delta H_r| \quad (1.3)$$

и для эндотермического шага по формуле (1.4).

$$E_a = E_0 - (1 - \alpha) |\Delta H_r| \quad (1.4)$$

Энергия активации E_a входит в выражение типа Аррениуса для температурной зависимости коэффициента однократной скорости в формуле (1.5).

$$k = A^* \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.5)$$

где A^* - модифицированный частотный множитель, так как структурный элемент на ΔS_0 учитывается путем разложения числа одиночных событий по [15]. Параметры Поланьи E_0 и α принимают уникальные значения для определенного типа элементарного шага или одиночного события (протонирование, Н- или Ме-сдвиг), так что есть только два параметра для одного типа одиночного события вместо четырех частотных факторов и четыре активации энергия. E_0 и α должны быть оценены по экспериментальным данным о скоростях преобразования разумно выбранных компонентов. DH^\ddagger для определенного типа одного события может быть рассчитан исходя из теплоты образования реагента и продукта. Около 50 коэффициентов скорости были определены из обширной экспериментальной программы по парафинам: н-С₁₀, н-С₁₂, н-С₁₃, н-С₁₆; на нафтенах: метилциклогексан, н- и трет-бутилциклогексан; на ароматические соединения: гексил- и октилбензол, другими словами, на ряд компонентов, дающих специфические отдельные события и не слишком сложную сеть, чтобы обеспечить детальный анализ с помощью онлайн-газовой хроматографии [16].

1.4 Катализаторы, применяемые в процессах крекинга

1.4.1 Оксидные катализаторы

Термокаталитический крекинг был экспериментально исследован Мухопадхуаем и Кунзру с использованием модифицированных оксидных катализаторов в реакторе с неподвижным слоем при 760-820 °С и атмосферном давлении. Катализатор оксида алюминия был пропитан карбонатом калия 0-8,8 % масс. Для уменьшения образования кокса. Они пришли к выводу, что хотя осаждение кокса было уменьшено этой модификацией, но количество метана, этилена и пропилена было уменьшено. Джеонг исследовал каталитический

крекинг над пропитанным KVO_3 α - Al_2O_3 в реакторе с неподвижным слоем и показали, что выходы этилена и пропилена были увеличены до 10 % масс. и 5 % масс. По сравнению с голым трубчатым реактором при том же условия эксплуатации. Они пришли к выводу, что количество кокса, образующегося и осажденного на поверхности катализатора во время пиролиза, увеличивается с температурой реакции и осевой длиной реактора и уменьшается с количеством катализатора. Их результаты также показывают, что добавление B_2O_3 к катализатору вызывает сильное взаимодействие между KVO_3 и α - Al_2O_3 . Каталитический крекинг н-гексана над катализатором MoO_2 был испытан Сонгом в температурном интервале 557-640 °С. Он пришел к выводу, что селективность олефинов была увеличена, а селективность алканов была уменьшена [2]. Выходы этилена и пропилена были увеличены примерно до 10 % и 5 % по сравнению с термическим крекингом в отсутствие катализатора при тех же условиях эксплуатации. Они также изучили образование кокса на поверхности сфер и показали, что осаждение кокса в сферах α - Al_2O_3 непрерывно возрастает вместе с осевой длиной реактора, а также временем реакции. На формирование кокса сильно влияли физические свойства сфер α - Al_2O_3 . Паровой пиролиз н-гептана был исследован Пентом и Кунзру по различным алюминатам кальция и пропитан калию алюминату кальция в реакторе с неподвижным слоем при атмосферном давлении. Их результаты показали, что пропитанный катализатором K_2CO_3 значительно снижает осаждение кокса на поверхности катализатора, но только оказывает незначительное влияние на уровень продуктов. Рассчитанная энергия активации реакции коксования газификации составляла 140 кДж/моль [17].

1.4.2 Катализаторы на основе цеолита

За последние годы цеолиты в качестве катализаторов каталитического крекинга широко использовались в нефтегазовой промышленности, а применение HZSM-5 в каталитическом крекинге углеводородов больше, чем в

других типах цеолита. Это связано с тем, что они имеют более высокую активацию и удельную структуру в размерах пор. Термальный каталитический крекинг циклогексана над HZSM-5 с отношением Si/Al 28, 85 и 200 при температурном интервале 400-650 °С и парциальном давлении 2 бар был недавно исследован Слагтерном. Основными продуктами крекинга были олефины и бензол, а селективность этилена и пропилена повышалась до 60 % за счет повышения температуры. Они также представили кинетическую математическую модель каталитического крекинга с Si/Al = 200. Н-октан использовался в качестве сырья для термического каталитического крекинга с использованием цеолитов с различной структурой пор и кислотностью [6].

Ли исследовал эффекты добавления цеолитов с большими размерами пор по селективности легких олефинов в каталитическом крекинге н-декана при 625 °С. Смесь цеолитных катализаторов с большими размерами пор, таких как Hb, Y и HZSM-5 с малыми размерами пор, использовалась в реакторе с неподвижным слоем при WHSV = 20 ч и отношении катализатора к углеводороду 3. Он пришел к выводу, к пределу размера пор в цеолитных катализаторах большая молекула углеводорода не может быть подвергнута трещине для получения легких олефинов, и поэтому использование цеолитов с большим размером пор при крекинге крупных молекул углеводородов неизбежно. Этот вывод может быть оспорен другими исследователями, поскольку при каталитическом крекинге нерастворенных полимеров крупные молекулы крекируются до более низких углеводородов при высокой температуре, которые могут проходить через поры катализатора. В таких процессах селективность по пропилену может быть значительной. Влияние размеров пор катализатора на каталитический крекинг н-октана изучалось Альтвассером [10]. ZSM-58, HZSM-5 и Hb использовались в качестве катализаторов с небольшими, промежуточными и крупными размерами пор соответственно. Селективность легких олефинов была увеличена за счет уменьшения размера пор катализаторов. Ксю и Чен изучили характеристики HZSM-5, модифицированного Р для каталитического крекинга бутана с

образованием легких олефинов, и показали, что превращение бутана уменьшается с добавлением Р к катализатору. Это связано с меньшей плотностью кислых участков и меньшей удельной площадью и размерами пор катализатора. Селективность по отношению к олефинам резко возрастала, когда количество Р достигает 0,9 % масс [7]. Влияние добавления 0-2,1 % масс. Р на катализатор HZSM-5 для каталитического крекинга бутана было исследовано Жао. Их результаты показывают, что добавление Р к цеолиту увеличивает селективность по отношению к пропилену, и оптимальные выходы пропилена были получены при 1,5 % масс. Лу исследовал влияние Fe на HZSM-5 при каталитическом крекинге изобутена при 600 и 625 °С и количестве Fe от нуля до 0,331 ммоль/г. Результаты показали, что при добавлении небольшого количества Fe в цеолиты селективность по олефинам возрастает и достигает соответственно 24,6 % и 32,4 % для этилена и пропилена. Добавление большего количества Fe к катализатору снижает селективность по отношению к метану и этилену, пропилену и общим олефинам и увеличивает селективность по отношению к ароматическим соединениям. В другой работе Лу исследовал влияние Cr на HZSM-5 при каталитическом крекинге изобутена. Количество Cr было изменено с нуля до 0,231 ммоль/г и при температуре 600 °С и 625 °С. Выходы этилена и пропилена проявляют около 30,8 % и 25,3 % при температуре 625 °С и количестве Cr около 0,004 ммоль/г в катализаторе. Добавление Cr к катализатору также увеличивает селективность по отношению к ароматическим соединениям и бутану и снижает селективность по отношению к метану и олефинам. Температура крекинга также уменьшилась с 625 °С до 575 °С. Ли рассмотрел каталитический крекинг изобутена с HZSM-5 и модифицированным HZSM-5 с Fe и Cr в разном соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [4]. Получены более высокие выходы легких олефинов на цеолитные катализаторы Fe/HZSM-5 и Cr/HZSM-5 в соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 80 %. Многослойное β -ориентированное покрытие HZSM-5 было использовано Джи с помощью модификации поверхности с использованием раствора алкоксида титана для сверхкритического каталитического крекинга н-додекана при 4 МПа и 550 °С.

Модификация поверхности состоит из трех основных процессов: (1) нановодная конденсация молекул предшественника алкоколята титана, (2) удаление оставшегося непрореагировавшего предшественника алкоколята и (3) водный гидролиз адсорбированных алкоколятов металлов с образованием поверхности Ti-OH группы, как показано на рисунке 8 [18].



Рисунок 8 - Схема трехступенчатой модификации поверхности многослойного покрытия HZSM-5.

Они пришли к выводу, что каталитическая активность двухслойных покрытий улучшает более 60 %, а скорость дезактивации резко снижается с 17,3 % до 2,3 %, когда F_β (индекс фракции β-ориентированных кристаллов) изменяется с 38,5 % до 89,7 % из-за повышенной скорости диффузии в β-осевых каналах. Улучшение конверсии n-додекана в более низкие газообразные и жидкие углеводороды улучшилось более чем на 50 %, но скорость каталитической реакции несколько снизилась с увеличением числа ориентированных на β слоев от одного до трех, что было связано с увеличением цеолитных нагрузок и ограничений диффузии в цеолитных каналах. Каталитический крекинг нефти был выполнен Вэем при пониженной температуре 650 °C над модифицированным катализатором ZSM-5 для получения легких олефинов. Катализатор был модифицирован с использованием Fe, Cu, La, P и Mg. Их результаты показали, что некоторые модификации, такие как Fe, Cu и La, увеличивают производство ВТХ, в то время как модификации P и Mg благоприятствуют производству легкого

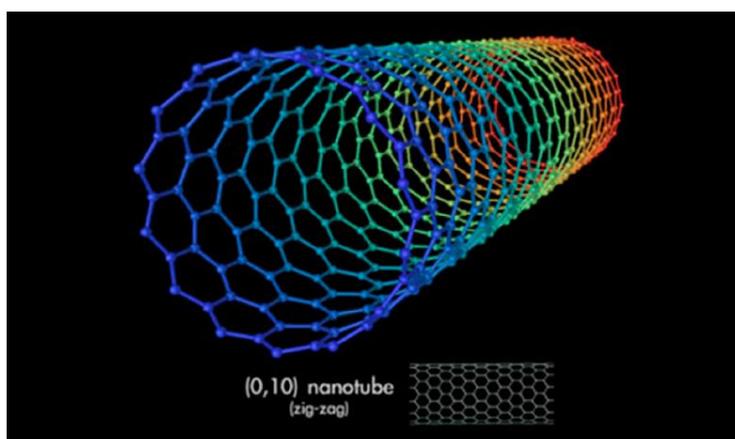
олефина. Он также провел сравнение между использованием пара и азота в потоке крекинга и обнаружили, что в потоке крекинга N_2 , катализируемом LaZSM-5, более 50 % сырья нефти превращается в ВТХ, а в паровом крекинге с улучшенным модифицированным катализатором P, La/ZSM-5, нефть может быть превращена в легкие олефины с высокой активностью и долговременной стабильностью [19].

Каталитический крекинг нефти с использованием монокристаллических катализаторов с цеолитовым моющим средством был изучен Шао и др. для получения пропилена, в котором было исследовано превращение олефина в лигроине и селективность пропилен в газообразном продукте. Их результаты показали, что активность термического крекинга невелика при температуре ниже 770 К с 200 см^3 монокристаллов, так как исходное сырье и катализатор могут иметь короткое время пребывания гидродинамики в монокристаллических каналах, а загрузка цеолита ZSM-5 может не только повысить превращение активности крекинга олефина, а также селективность пропилен через механизм каталитического крекинга. Экспериментальные данные также показали, что газообразные продукты в основном состоят из пропилен и C_4 -олефина, которые могут полностью достигать 60 %, а выход пропилен составляет около 31 %, тогда как содержание олефинов в лигроине может уменьшаться на 15 %. Цеолитный катализатор был модифицирован фосфором с использованием гидротермальной дисперсии, и было показано, что потеря фосфора в процессе меньше, чем метод пропитки. HZSM-5 с различным отношением Si/Al был модифицирован Mn и щелочной обработкой [89] и используется для каталитического крекинга арабского легкого вакуумного газойля (VGO) в установке FCC для получения легких олефинов (в частности, пропилен). Выходы легкого олефина были значительно увеличены при использовании модифицированного Mn катализатора HZSM-5 с максимальным выходом 29,2 % масс. при $Si/Al_2 = 80$ и 2,0 % масс. Mn. Они также пришли к выводу, что щелочная обработка HZSM-5 показала высокие светлые олефины по сравнению с исходным HZSM-5 из-за образования иерархической мезоструктуры.

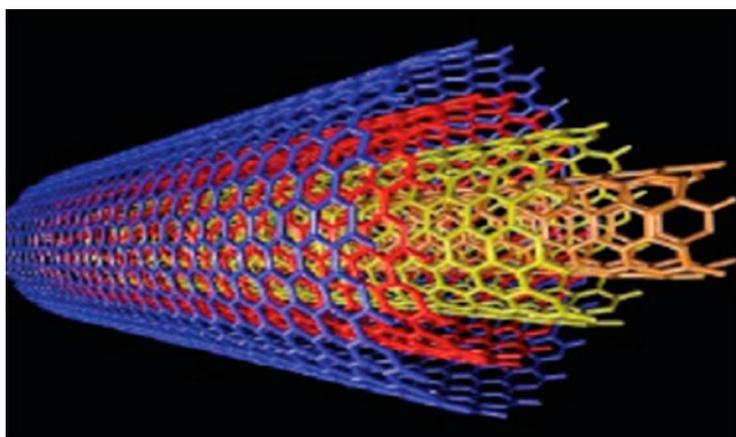
Каталитический крекинг вакуумного газойля (VGO: C 84,91 %, H 12,13 %, N 0,36 %) был исследован Ишихаре с использованием иерархического катализатора ZSM-5, содержащего мезопористый диоксид кремния-оксида алюминия, с помощью одного золь-гель-метода с яблочной кислотой. Модифицированный катализатор показал более высокую активность, чем одиночный ZSM-5, и когда содержание алюминиевых частиц в катализаторах увеличилось, как конверсия VGO, так и выходы бензина увеличились по сравнению с содержанием одного ZSM-5. Также процесс каталитического крекинга можно проводить при более низкой температуре, чем термический крекинг. Это влияет на энергопотребление процесса, который является одним из наиболее энергоемких процессов в отрасли. Наконец, селективность в отношении пропилена является еще одним преимуществом каталитического крекинга над термическим крекингом, который заполняет пробел в рыночных требованиях к пропилену в будущем [8].

1.4.3 Катализаторы на основе углеродных нанотрубок

Материалы на основе углерода являются наилучшим выбором для каталитических реакций. Это связано с тем, что их можно очень легко модифицировать для конкретного приложения. Активированный уголь использовался в качестве основы для катализаторов в последние десятилетия из-за его большей площади поверхности и сопротивления при высокой температуре. Недавно в качестве основы для катализаторов крекинга были применены новые морфологии углерода в наномасштабе. Углеродные нанотрубки (УНТ) можно разделить на две группы; одностенная углеродная нанотрубка и многослойная углеродная нанотрубка, как показано на рисунке 9 [20].



(a)



(б)

Рисунок 9 - Одностенные (а) и многослойные (б) углеродные нанотрубки.

Более высокая стабильность и конечные физико-химические свойства катализаторов УНТ свидетельствуют о многообещающем будущем в материаловедении. Кроме того, Sp^3 -подобные связи были введены кривизной графенных слоев и действовали как электронный промотор, что привело к большей реакционной способности. Однородная микроструктура, высокофункциональные поверхностные свойства и непористость являются привлекательными в сообществе катализа, поскольку они могут быть хорошими катализаторами для будущего будущего вместо активированных углей или катализаторов другого типа. Проведены обширные исследования свойств одностенных нанотрубок, которые показывают, что они действуют как чистые квантовые элементы, в которых электроны движутся в осевом направлении трубки. Углеродные нанотрубки разлагаются при температуре выше $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, поэтому для более высоких температурных применений,

например, при каталитическом крекинге, они должны покрываться оксидами металлов для устойчивости к более высокой температуре. Модификация углеродных нанотрубок (УНТ) была выполнена Гробертом и др. путем покрытия несколькими слоями SiO_x. Толщина SiO_x на катализаторе была измерена как 10 нм. Проникновение SiH₄ на поверхность углеродной нанотрубки при определенной температуре и давлении изучено как новый метод пропитки кремния на углеродной нанотрубке Вангом. Температура окисления полученного катализатора инициировалась при 650 °С и возрастала с пропиткой на поверхности катализатора. Новый метод был применен Фу для пропитки кремния углеродных нанотрубок. Преимуществом этого метода является контроль толщины оксида кремния. В TNU проведено обширное исследование по применению углеродных нанотрубок для каталитического крекинга углеводородов для получения легких олефинов. Киванло изучал применение углеродных нанотрубок, модифицированных редкоземельными элементами, такими как кремний и церий, для получения легких олефинов путем каталитического термического крекинга нефти с использованием реактора с неподвижным слоем. Реактор выполнен из нержавеющей стали с размерами 450 мм, 13,5 мм и 15,9 мм. Средняя часть реактора длиной 100 мм была заполнена катализатором с использованием двух опор из сетчатого типа из нержавеющей стали на концах. Печь с максимальной мощностью 4,8 кВтч изготовлена компанией Azar Furnace Manufacturing, иранской компанией с длиной 600 мм и 450 ммID с максимально допустимой температурой 1250 °С. Термопарный тип Cr-Al был установлен в средней части печи и используется для измерения температуры печи. Модификация углеродных нанотрубок слоем кремния улучшает его стабильность для процесса ТСС. Их результаты показывают, что выход этилена и пропилена достигает максимума 26,5 % масс. При 680 °С, время пребывания 0,5 с и отношение пара к нефти 0,5 г/г. В том же процессе с тем же условием выход полных олефинов резко возрастал до 36,31 % масс. путем увеличения одного грамма УНТ в качестве катализатора. Многослойные нанотрубки использовались в качестве катализатора

каталитического крекинга лигроина для получения легких олефинов по Шейбани с использованием той же экспериментальной установки, показанной на рисунке 10 [5].

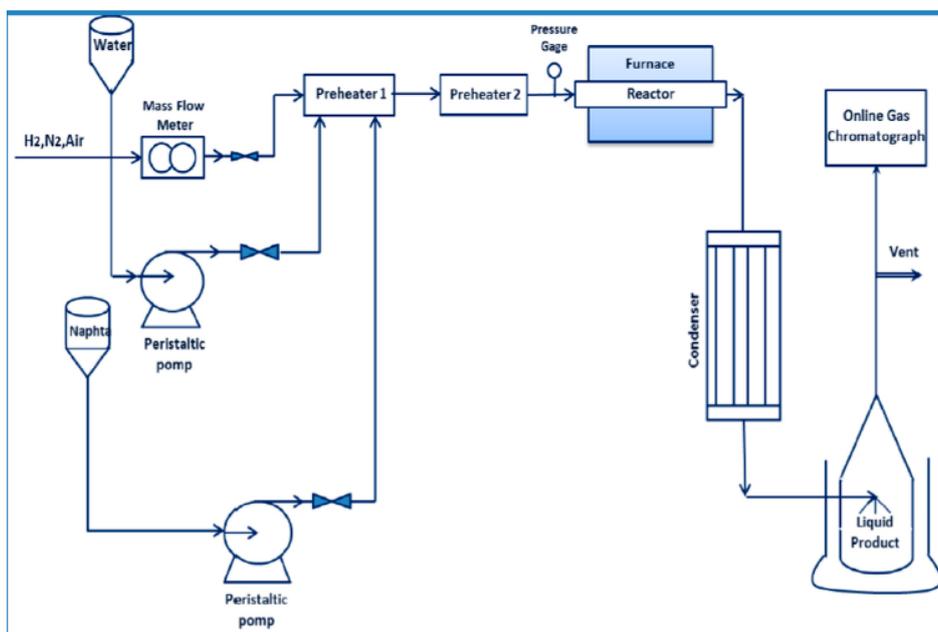
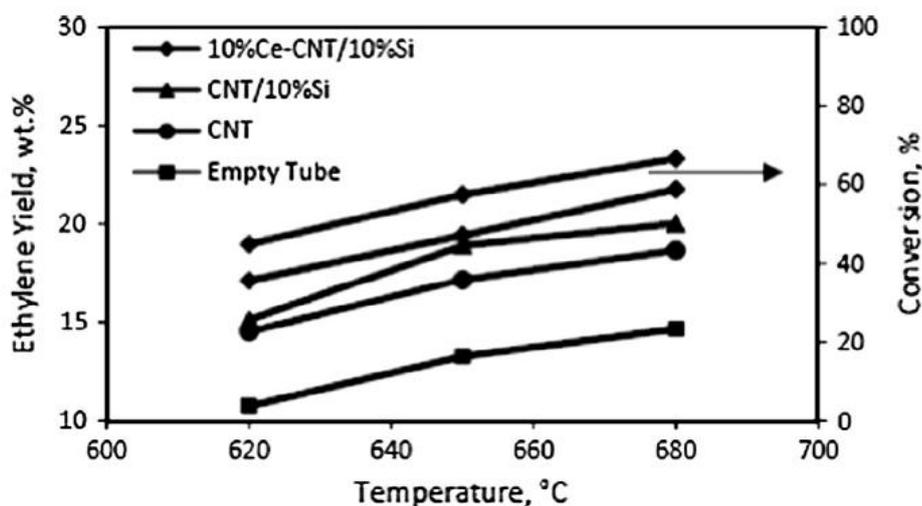
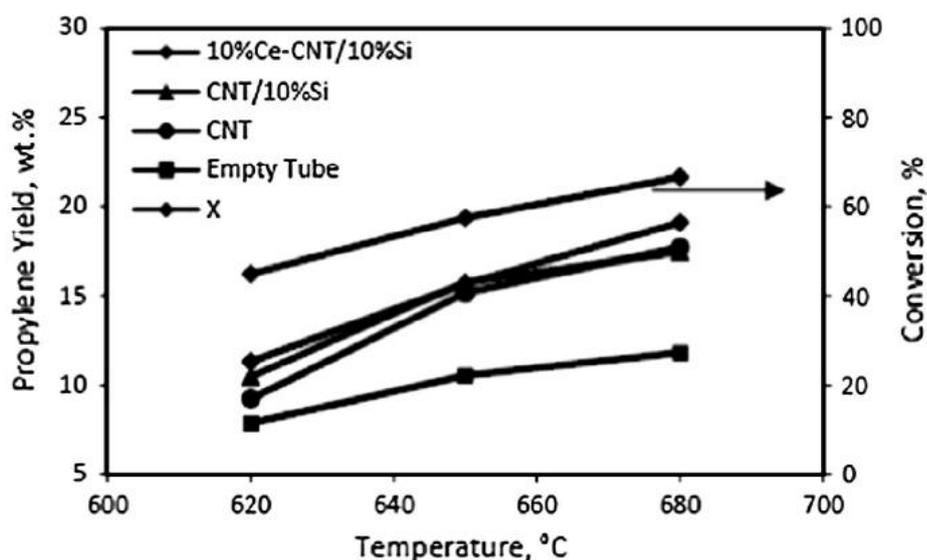


Рисунок 10 - Принципиальная схема экспериментальной установки для крекинга нефти.

Максимальные выходы этилена 20,23 % масс. были получены при 680 °С с 10 % масс. SiO₂ и модифицированы 10 % масс. CeO₂. Общий выход олефинов при 680 °С и проживании 0,5 с и отношение пара к углеводороду 0,5 г/г составляет 0,43 (18 % для этилена и 25 % для пропилена), что примерно на 280 % превышает выход, полученный при термическом крекинге без катализатора при тех же условиях эксплуатации. На рисунке 11 показано сравнение выхода этилена для голых труб и углеродной нанотрубки, покрытой кремнием и церием [12].



(a)



(б)

Рисунок 11 - Графики зависимости выходов этилена (а) и пропилена (б) от температуры для разных катализаторов.

Выход и конверсия каталитического крекинга лигроина для получения этилена и пропилена в зависимости от температуры показаны на рис.6 для разных катализаторов. Выход этилена также увеличивается с повышением температуры [9].

1.4.4 Катализаторы на основе SAPO-34

Молекулярные сита алюмофосфата были впервые использованы в качестве катализатора в 1982 году. Они очень похожи на цеолиты, но исходная структура из Al-O-P вместо Si-O-Si или Si-O-Al. Поскольку молекулярная структура сит нейтральна, ее способность быть в качестве катализатора очень недель, и поэтому добавление кремния к ситу приводит к молекулам силикоалюмофосфата или SAPO. Кроме того, замена ионов Si^{4+} на P^{5+} приводит к кислым центрам в катализаторе, а способность быть в качестве катализатора увеличена [14]. Выбор SAPO-34 между другими типами SAPO-катализаторов имеет большую селективность по отношению к легким олефинам и широко используется в МТО. SAPO-34 имеет форму хабазита и с размером пор 3,5-6 Å с открытой овальной восьмиугольной формой. Обычно кислотность HZSM-5 уменьшается с добавлением Si/Al, но в SAPO-34 катализаторе кислые участки увеличиваются с Si/Al. Это связано с превращением кристаллов SAPO-34 в алюмофосфат с более кислыми участками. Наблюдение показало, что селективность к легким олефинам выше для SAPO-34, но ее дезактивация намного быстрее, чем другие, из-за малых размеров пор. Эффективность SAPO-34 и HZSM-5, пропитанных церием и лантаном, изучалась Тагипором. Они пришли к выводу, что увеличение содержания церия и уменьшение лантана при высокой температуре оказывает положительное влияние на выход этилена. Их результаты показывают, что катализатор, который имеет более низкий загруженный лантан, который составляет 0,8 % масс. и более количество церия, который составляет 8 % масс. При температуре 750 °C, дает максимальный выход пропилена, тогда как более высокий выход этилена достигается при 750 °C с 0,8 % масс. лантана и 12 % масс. церия. Синтез катализаторов нано-SAPO-3, модифицированных церием и циркониевыми элементами с использованием метода влажной пропитки для получения легких олефинов из лигроина, был изучен Зейнали. Сравнение термического крекинга и термического каталитического крекинга при тех же условиях эксплуатации показало лучшие

характеристики каталитического крекинга. Легкие олефины заметно улучшаются после модификации, так что 2 % церия и 2 % циркония на SAPO-34 и достигли 21,78 % масс. и 23,8 % масс. этилена и пропилена соответственно [21].

1.5 Патентный обзор

В патенте [22] охарактеризован шариковый катализатор каталитического крекинга, включающий в своем составе 10-35 % масс. мелкодисперсного цеолита ReHY, 30-80 % масс. каолина и около 50 % масс. оксида алюминия, источником которого являются смесь компонентов термоактивированного оксида алюминия и основного хлорида алюминия в весовом соотношении 1:(0,25-0,95). Способ получения шарикового катализатора состоит из стадий приготовления шихты, состоящей из мелкодисперсного цеолита ReHY, каолина и источников оксида алюминия заданного состава, формовки на барабанной таблетирующей машине при влажности шихты 35-45 % с последующими стадиями закатки таблеток на горизонтальном тарельчатом окатывателе, низкотемпературной выдержки в атмосфере воздуха, сушки и прокалики шарикового катализатора крекинга при температурах 550-650 °С во вращающейся прокалочной печи. За счет этого способа получения, катализатор характеризуется высокой каталитической активностью и стойкостью к ударно-истирающим нагрузкам благодаря принципиально новой безотходной, бессточной технологии приготовления.

В патенте [23] было обнаружено, что использование катализатора в сочетании с селективной по форме цеолитной добавкой в каталитическом крекинге тяжелого углеводородного сырья обеспечивает селективный выход как продуктов среднего дистиллята, так и низших олефинов.

Такая смесь отличается от большинства традиционных катализаторов крекинга тем, что с её помощью предпочтительно получают бензин. Катализаторы крекинга обычно содержат цеолиты с большими порами в

матрице. Но, катализатор, который описан в этом патенте, содержит цеолит или другой компонент молекулярного сита, компонент оксида алюминия и дополнительную пористую матрицу или связующий компонент.

В патенте [24] описан катализатор каталитического крекинга, содержащий ультрастабильный кристаллический цеолит Y-типа, небольшой пористый кристаллический цеолит, такой как морденит, матрицу из неорганического оксида и пористый инертный компонент. Катализатор крекинга обладает высокой активностью и селективностью для получения фракций высокооктановой нефти из более высококипящих углеводородных масел.

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Выбор катализатора

Катализатор «Адамант Экстра», который в данный момент используется на АО «СНПЗ», состоит на 15-25 % масс. из цеолита REUSY (содержание Re_2O_3 – 0,5 %, Na_2O – 0,25 %) и матрицы, состоящей на 40-70 % масс. из каолина, и около 48 % масс. оксида алюминия.

В качестве катализатора проектного варианта выбран катализатор «Адамант Супер». Он состоит на 10-35 % масс. из мелкодисперсного цеолита ReHY (содержание Re_2O_3 – 1,8 %, Na_2O – 0,35 %) и матрицы, состоящей на 30-80 % масс. из каолина и около 50 % масс. оксида алюминия, источником которого являются смесь компонентов термоактивированного оксида алюминия и основного хлорида алюминия в весовом соотношении 1:(0,25-0,95). За счет этого способа получения, катализатор характеризуется высокой каталитической активностью и стойкостью к ударно-истирающим нагрузкам благодаря принципиально новой безотходной, бессточной технологии приготовления, которая описана в патентном обзоре. Цеолит ReHY наиболее устойчив к воздействию высоких температур и каталитических ядов, имеет низкую селективность по выходу кокса и сухого газа и высокую - по выходу бензина. Матрица Адамант Супер содержит специальный оксид алюминия, обеспечивающий большой объем и оптимальное распределение пор по размерам, и как следствие, селективный крекинг тяжелых молекул углеводородов, высокий выход дизельных фракций.

В таблице 2.1 приведено сравнение катализаторов «Адамант Экстра» и «Адамант Супер» [22,25].

Таблица 2.1 - Сравнение исходного и предлагаемого катализаторов.

Наименование катализатора	Наименование показателей	Норма по нормативному документу
Катализатор гранулированный «Адамант Экстра»	Химический состав:	
	Al ₂ O ₃ , % масс.	48
	Re ₂ O ₃ , % масс.	0,5
	Na ₂ O, % масс.	0,25
	Диаметр гранул, мм	3,0-5,0
	Насыпная плотность, г/см ³	0,90
	Удельная поверхность, м ² /г	150
Катализатор гранулированный «Адамант Супер»	Химический состав:	
	Al ₂ O ₃ , % масс.	50
	Re ₂ O ₃ , % масс.	1,8
	Na ₂ O, % масс.	0,35
	Диаметр гранул, мм	4,0-6,0
	Насыпная плотность, г/см ³	0,90
	Удельная поверхность, м ² /г	190
	Конверсия, % масс.	64
	Конверсия, % масс.	72

2.2 Описание технологической схемы процесса

Катализатор в виде шариков диаметром 3-5 мм пересыпается из бункера-сепаратора 25 пневмоподъемника 8 в бункер реактора 7 и равномерно проходит плотным слоем реакцию в реакторную зону, зону отделения продуктов крекинга и зону отпарки. После этого катализатор выводится из реактора, поступает в загрузочное устройство 28 пневмоподъемника и по стояку поднимается дымовыми газами в бункер-сепаратор 26. Здесь дымовые газы отделяются и выбрасываются в атмосферу, а катализатор пересыпается в бункер регенератора 9. Катализатор проходит через секции регенератора сверху вниз. В каждую

секцию подается воздух для выжигания кокса. Секции регенератора снабжены змеевиками для отвода теплоты регенерации за счет образования водяного пара. Регенерированный катализатор ссыпается в загрузочное устройство 27 пневмоподъемника и поднимается по катализаторопроводу в бункер-сепаратор 25. Катализаторная крошка отвеивается в сепараторе 10. Воздух в регенератор и транспортирующий дымовой газ в пневмоподъемник подаются при помощи воздуходувок и печей под давлением (на схеме показаны только одна печь 23 и одна воздуходувка 24). Пар, получаемый в регенераторе, поступает в паросборник 21, а далее расходуется на нужды установки.

Сырье подается насосом 14 через теплообменники 15, 16 в печь 17, где нагревается до температуры реакции и испаряется. Пары сырья поступают в реакционную зону реактора 7, где контактируют с катализатором, перемещаясь сверху вниз. Пары продуктов крекинга и водяные пары, подаваемые в реактор для отпарки катализатора, выводятся из реактора через специальное устройство и направляются в нижнюю часть ректификационной колонны 5.

С верха колонны 5 уходят пары бензина, водяные пары и жирный газ. Эта смесь после конденсации и охлаждения в конденсаторе-холодильнике 4 разделяется в сепараторе 3 на бензин, воду и жирный газ. Газ при помощи компрессора 1 выводится на установку газодифракционирования, бензин частично подается насосом 2 на орошение колонны 5, балансовое количество бензина направляется на установку стабилизации. Легкий газойль (фракция 195-350 °С) поступает из колонны 5 в отпарную колонну 6, где отпаривается водяным паром, после чего через холодильник 11 выводится с установки. Тяжелый газойль (фракция выше 350 °С) откачивается с низа колонны 5 насосом 19 и после охлаждения в теплообменнике 16 и холодильнике 13 также выводится с установки.

3 РАСЧЁТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Материальный баланс для исходного катализатора

Каталитический крекинг – непрерывный процесс. Для непрерывного процесса в год выделяется 30 дней на капремонт.

В таблице 3.1 приведены исходные данные для расчёта материального баланса для катализатора «Адамант Экстра» [25].

Таблица 3.1 - Исходные данные для расчёта базового материального баланса.

Производительность установки по сырью	$G_c=350460 \text{ т/год} = 43589,55 \text{ кг/ч}$
Количество рабочих дней	$b=335=8040 \text{ ч}$
Исходное сырье	
вакуумный газойль	$w_{в.г.}=100 \text{ \% мас.}$
Состав получаемого продукта	
газ жирный	$w_{ж.г.}=10,9 \text{ \% мас.}$
бензин	$w_{бен.}=28,9 \text{ \% мас.}$
газойль легкий	$w_{л.г.}=35,5 \text{ \% мас.}$
газойль тяжелый	$w_{т.г.}=22,1 \text{ \% мас.}$
кокс	$w_{кок}=2,6 \text{ \% мас.}$

Расчёт материального баланса

Газ жирный:

$$G'_{ж.г.} = \frac{G_c * w_{ж.г.}}{100} = \frac{350460 \frac{т}{год} * 10,9 \%}{100} = 38200,14 \text{ т/год}$$

$$G''_{ж.г.} = \frac{G_c * w_{ж.г.}}{100} = \frac{43589,55 \frac{кг}{ч} * 10,9 \%}{100} = 4751,26 \text{ кг/ч}$$

Бензин:

$$G'_{бен.} = \frac{G_c * w_{бен.}}{100} = \frac{350460 \frac{т}{год} * 28,9 \%}{100} = 101282,94 \text{ т/год}$$

$$G''_{бен.} = \frac{G_c * w_{бен.}}{100} = \frac{43589,55 \text{ кг/ч} * 28,9 \%}{100} = 12597,38 \text{ кг/ч}$$

Газойль легкий:

$$G'_{л.г.} = \frac{G_c * w_{л.г.}}{100} = \frac{350460 \frac{m}{год} * 35,5 \%}{100} = 124413,3 \text{ т/год}$$

$$G''_{л.г.} = \frac{G_c * w_{л.г.}}{100} = \frac{43589,55 \text{ кг/ч} * 35,5 \%}{100} = 15474,29 \text{ кг/ч}$$

Газойль тяжелый:

$$G'_{т.г.} = \frac{G_c * w_{т.г.}}{100} = \frac{350460 \frac{m}{год} * 22,1 \%}{100} = 77451,66 \text{ т/год}$$

$$G''_{т.г.} = \frac{G_c * w_{т.г.}}{100} = \frac{43589,55 \text{ кг/ч} * 22,1 \%}{100} = 9633,29 \text{ кг/ч}$$

Кокс:

$$G'_{кок.} = \frac{G_c * w_{кок.}}{100} = \frac{350460 \frac{m}{год} * 2,6 \%}{100} = 9111,96 \text{ т/год}$$

$$G''_{кок.} = \frac{G_c * w_{кок.}}{100} = \frac{43589,55 \text{ кг/ч} * 2,6 \%}{100} = 1133,33 \text{ кг/ч}$$

В таблице 3.2 представлен материальный баланс для исходного катализатора «Адамант Экстра».

Таблица 3.2 - Таблица базового материального баланса.

Статьи прихода	% масс.	т/год	кг/ч	Статьи расхода	% масс.	т/год	кг/ч
Вакуумный газойль	100	350460	43589,55	Газ жирный	10,9	38200,14	4751,26
				Бензин	28,9	101282,94	12597,38
				Газойль легкий	35,5	124413,3	15474,29
				Газойль тяжелый	22,1	77451,66	9633,29
				Кокс	2,6	9111,96	1133,33
Итого	100	350460	43589,55	Итого	100	350460	43589,55

Рассчитаем конверсию вакуумного газойля исходя из того, что лёгкий газойль и тяжелый газойль – непревращенное сырьё:

$$\alpha_1 = \frac{N_{\text{подан.}} - N_{\text{непревр.}}}{N_{\text{подан.}}} = \frac{43589,55 - (15474,29 + 9633,29)}{43589,55} = 0,424$$

Проведем расчёт расходных коэффициентов для базового материального баланса:

$$K_1^{\text{ж.г.}} = \frac{G_{\text{ж.г.}}}{G_{\text{исх.сырьё}}} = \frac{38200,14}{350460} = 0,109 \text{ т/т}$$

$$K_1^{\text{бензин}} = \frac{G_{\text{бензин}}}{G_{\text{исх.сырьё}}} = \frac{101282,94}{350460} = 0,289 \text{ т/т}$$

$$K_1^{\text{л.г.}} = \frac{G_{\text{л.г.}}}{G_{\text{исх.сырьё}}} = \frac{124413,3}{350460} = 0,355 \text{ т/т}$$

$$K_1^{\text{т.г.}} = \frac{G_{\text{т.г.}}}{G_{\text{исх.сырьё}}} = \frac{77451,66}{350460} = 0,221 \text{ т/т}$$

$$K_1^{\text{кокс}} = \frac{G_{\text{кокс}}}{G_{\text{исх.сырьё}}} = \frac{9111,96}{350460} = 0,026 \text{ т/т}$$

3.2 Материальный баланс для предлагаемого катализатора

Каталитический крекинг – непрерывный процесс. Для непрерывного процесса в год выделяется 30 дней на капремонт.

В таблице 3.3 приведены исходные данные для расчёта материального баланса для катализатора «Адамант Супер» [22, 25].

Таблица 3.3 - Исходные данные для расчёта проектного материального баланса.

Производительность установки по сырью	$G_c=350460 \text{ т/год} = 43589,55 \text{ кг/ч}$
Количество рабочих дней	$b=335=8040 \text{ ч}$
Исходное сырье	
вакуумный газойль	$w_{в.г.}=100 \text{ \% мас.}$
Состав получаемого продукта	
газ жирный	$w_{ж.г.}=21,8 \text{ \% мас.}$
бензин	$w_{бен.}=53,0 \text{ \% мас.}$
газойль легкий	$w_{л.г.}=16,3 \text{ \% мас.}$
газойль тяжелый	$w_{т.г.}=5,1 \text{ \% мас.}$
кокс	$w_{кок}=3,8 \text{ \% мас.}$

Расчёт материального баланса

Газ жирный:

$$G'_{ж.г.} = \frac{G_c * w_{ж.г.}}{100} = \frac{350460 \frac{\text{т}}{\text{год}} * 21,8 \%}{100} = 76400,28 \text{ т/год}$$

$$G''_{ж.г.} = \frac{G_c * w_{ж.г.}}{100} = \frac{43589,55 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} * 21,8 \%}{100} = 9502,52 \text{ кг/ч}$$

Бензин:

$$G'_{бен.} = \frac{G_c * w_{бен.}}{100} = \frac{350460 \frac{\text{т}}{\text{год}} * 53,0 \%}{100} = 185743,80 \text{ т/год}$$

$$G''_{бен.} = \frac{G_c * w_{бен.}}{100} = \frac{43589,55 \text{ кг/ч} * 53,0 \%}{100} = 23102,46 \text{ кг/ч}$$

Газойль легкий:

$$G'_{л.г.} = \frac{G_c * w_{л.г.}}{100} = \frac{350460 \frac{\text{т}}{\text{год}} * 16,3 \%}{100} = 57124,98 \text{ т/год}$$

$$G''_{л.г.} = \frac{G_c * w_{л.г.}}{100} = \frac{43589,55 \text{ кг/ч} * 16,3 \%}{100} = 7105,10 \text{ кг/ч}$$

Газойль тяжелый:

$$G'_{m.z.} = \frac{G_c * w_{m.z.}}{100} = \frac{350460 \frac{m}{год} * 5,1 \%}{100} = 17873,46 \text{ м/год}$$

$$G''_{m.z.} = \frac{G_c * w_{m.z.}}{100} = \frac{43589,55 \text{ кг/ч} * 5,1 \%}{100} = 2223,07 \text{ кг/ч}$$

Кокс:

$$G'_{кок.} = \frac{G_c * w_{кок.}}{100} = \frac{350460 \frac{m}{год} * 3,8 \%}{100} = 13317,48 \text{ м/год}$$

$$G''_{кок.} = \frac{G_c * w_{кок.}}{100} = \frac{43589,55 \frac{кг}{ч} * 3,8 \%}{100} = 1656,40 \text{ кг/ч}$$

В таблице 3.4 представлен материальный баланс для предлагаемого катализатора «Адамант Супер».

Таблица 3.4 - Таблица проектного материального баланса.

Статьи прихода	% масс.	т/год	кг/ч	Статьи расхода	% масс.	т/год	кг/ч
Вакуумный газойль	100	350460	43589,55	Газ жирный	21,8	76400,28	9502,52
				Бензин	53,0	185743,8	23102,46
				Газойль легкий	16,3	57124,98	7105,10
				Газойль тяжелый	5,1	17873,46	2223,07
				Кокс	3,8	13317,48	1656,40
Итого	100	350460	43589,55	Итого	100	350460	43589,55

Рассчитаем конверсию вакуумного газойля исходя из того, что лёгкий газойль и тяжелый газойль – непревращенное сырьё:

$$\alpha_2 = \frac{N_{\text{подан.}} - N_{\text{непревр.}}}{N_{\text{подан.}}} = \frac{43589,55 - (2223,07 + 7105,10)}{43589,55} = 0,786$$

Проведем расчёт расходных коэффициентов для проектного материального баланса:

$$K_2^{\text{ж.г.}} = \frac{G_{\text{ж.г.}}}{G_{\text{исх.сырьё}}} = \frac{76400,28}{350460} = 0,218 \text{ т/т}$$

$$K_2^{\text{бензин}} = \frac{G_{\text{бензин}}}{G_{\text{исх.сырьё}}} = \frac{185743,8}{350460} = 0,530 \text{ т/т}$$

$$K_2^{\text{л.г.}} = \frac{G_{\text{л.г.}}}{G_{\text{исх.сырьё}}} = \frac{57124,98}{350460} = 0,163 \text{ т/т}$$

$$K_2^{\text{т.г.}} = \frac{G_{\text{т.г.}}}{G_{\text{исх.сырьё}}} = \frac{17873,46}{350460} = 0,051 \text{ т/т}$$

$$K_2^{\text{кокс}} = \frac{G_{\text{кокс}}}{G_{\text{исх.сырьё}}} = \frac{13317,48}{350460} = 0,038 \text{ т/т}$$

В таблице 3.5 представлено сравнение расходных коэффициентов, которые были рассчитаны для материальных балансов.

Таблица 3.5 - Сравнение расходных коэффициентов в базовом и проектном материальных балансах.

Продукты реакции	Расходные коэффициенты, т/т	
	Базовый баланс	Проектный баланс
Жирный газ	0,109	0,218
Бензин	0,289	0,530
Легкий газойль	0,355	0,163
Тяжелый газойль	0,221	0,051
Кокс	0,026	0,038

В проектном материальном балансе выход жирного газа увеличился в 2 раза, выход бензина увеличился в 1,83 раза (это и является целью работы), выход легкого газойля уменьшился в 2,18 раза, выход тяжелого газойля уменьшился в 4,33 раза при незначительном увеличении выхода кокса.

3.3 Тепловой баланс для исходного катализатора

В таблице 3.6 приведены исходные данные для расчёта теплового баланса для катализатора «Адамант Экстра» [25].

Таблица 3.6 - Исходные данные для расчёта базового теплового баланса.

Содержание кокса на отработанном катализаторе	$S_k=1,2 \text{ \% мас.}$
Содержание кокса на регенерированном катализаторе	$S_p=0,16 \text{ \% масс.}$
Температура на входе в реактор	$t_1=475 \text{ }^\circ\text{C}$
Температура на выходе из реактора	$t_2=440 \text{ }^\circ\text{C}$
Тепловой эффект реакции	$Q_p=223 \text{ кДж/кг}$
Теплоёмкость катализатора	$c_{кат}=1,09 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Теплоёмкость кокса	$c_{кок}=1,34 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Теплоёмкость вакуумного газойля	$c_{в.г.}=3,01 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Теплоёмкость жирного газа	$c_{ж.г.}=3,68 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Теплоёмкость бензина	$c_{бен}=3,16 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Теплоёмкость легкого газойля	$c_{л.г.}=3,01 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Теплоёмкость тяжелого газойля	$c_{т.г.}=2,97 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$

Уравнение теплового баланса:

$$Q_1+Q_2= Q_3+Q_4+Q_5$$

Q_1 – тепловой поток газовой смеси на входе в реактор

Q_2 – тепловой поток катализатора на входе в реактор

Q_3 – тепловой поток катализатора на выходе из реактора

Q_4 – теплота эндотермической реакции

Q_5 – тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора

Расчёт теплового баланса

Целью расчета теплового баланса реактора является определение температуры входящего в реактор катализатора, прошедшего цикл регенерации.

Допустимое отложение кокса на катализаторе:

$$X'_x = S_x - S_p = 1,2 - 0,16 = 1,04 \%$$

Определим весовую кратность циркуляции катализатора:

$$n = \frac{w_{\text{кокс}}}{X'_x} = \frac{2,6 \%}{1,04 \%} = 2,5$$

Тогда количество закоксованного катализатора, уходящего из реактора равно:

$$R_x = n * G_c = 2,5 * 43589,55 \text{ кг/ч} = 108973,88 \text{ кг/ч}$$

Количество регенерированного катализатора, поступающего в реактор, равно:

$$R_p = R_x - G''_{\text{кокс}} = 108973,88 \text{ кг/ч} - 1133,33 \text{ кг/ч} = 107840,55 \text{ кг/ч}$$

Чистый вес катализатора составляет:

$$P_{\text{кат.}} = R_p * \left(1 - \frac{S_p}{100}\right) = 107840,55 \text{ кг/ч} * \left(1 - \frac{0,16 \%}{100}\right) = 107668 \text{ кг/ч}$$

Тепловой поток газовой смеси на входе в реактор:

$$Q_1 = \frac{G_c * c_{\text{г.з.}} * t_1}{3,6} = \frac{43589,55 * 3,01 * 475}{3,6} = 17,3117 * 10^6 \text{ Вт}$$

где 3,6 – коэффициент перевода кДж/ч в Вт.

Тепловой поток катализатора на входе в реактор:

$$Q_2 = \frac{P_{\text{кат.}} * c_{\text{кат.}} * t_{\text{к}}}{3,6} = \frac{107668 * 1,09 * t_{\text{к}}}{3,6} = (0,0326 * t_{\text{к}} * 10^6) \text{ Вт}$$

Тепловой поток катализатора на выходе из реактора:

$$Q_3 = \frac{P_{\text{кат.}} * c_{\text{кат.}} * t_2}{3,6} = \frac{107668 * 1,09 * 440}{3,6} = 14,3438 * 10^6 \text{ Вт}$$

Теплота эндотермической реакции, учитывая конверсию исходного сырья:

$$Q_4 = \frac{Q_p * G_c * \alpha_1}{3,6} = \frac{223 * 43589,55 * 0,424}{3,6} = 1,1449 * 10^6 \text{ Вт}$$

Тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора:

$$Q_5 = \frac{t_2 * (G''_{ж.г.} * c_{ж.г.} + G''_{б.вн.} * c_{б.вн.} + G''_{л.г.} * c_{л.г.} + G''_{т.г.} * c_{т.г.})}{3,6} =$$

$$= \frac{440 * (4751,26 * 3,68 + 12597,38 * 3,16 + 15474,29 * 3,01 + 9633,29 * 2,97)}{3,6}$$

$$= 16,1921 * 10^6 \text{ Вт}$$

В таблице 3.7 представлена промежуточная таблица базового теплового баланса без учёта температуры входящего катализатора.

Таблица 3.7 - Промежуточная таблица базового теплового баланса.

Статьи прихода	Вт*10 ⁶	Статьи расхода	Вт*10 ⁶
Тепловой поток катализатора на входе в реактор	0,0326 * t _к	Тепловой поток катализатора на выходе из реактора	14,3438
Тепловой поток газовой смеси на входе в реактор	17,3117	Тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора	16,1921
		Теплота эндотермической реакции	1,1449
Итого	0,0326 * t _к + 17,3117	Итого	31,6808

Из равенства прихода и расхода тепла находим температуру входящего катализатора:

$$0,0326 * t_k + 17,3117 = 31,6808$$

$$t_k = \frac{31,6808 - 17,3117}{0,0326} = 440,77^\circ\text{C}$$

В таблице 3.8 представлена итоговая таблица теплового баланса для катализатора «Адамант Экстра».

Таблица 3.8 - Итоговая таблица базового теплового баланса.

Статьи прихода	Вт*10 ⁶	%	Статьи расхода	Вт*10 ⁶	%
Тепловой поток катализатора на входе в реактор	14,3691	45,4	Тепловой поток катализатора на выходе из реактора	14,3438	45,3
Тепловой поток газовой смеси на входе в реактор	17,3117	54,6	Тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора	16,1921	51,1
			Теплота эндотермической реакции	1,1449	3,6
Итого	31,6808	100,0	Итого	31,6808	100,0

3.4 Тепловой баланс для предлагаемого катализатора

В таблице 3.9 приведены исходные данные для расчёта теплового баланса для катализатора «Адамант Супер» [22, 25].

Таблица 3.9 - Исходные данные для расчёта проектного теплового баланса.

Содержание кокса на отработанном катализаторе	$S_k=1,5$ % мас.
Содержание кокса на регенерированном катализаторе	$S_p=0,11$ % масс.
Температура на входе в реактор	$t_1=475$ °C
Температура на выходе из реактора	$t_2=440$ °C
Тепловой эффект реакции	$Q_p=223$ кДж/кг
Теплоёмкость катализатора	$c_{кат}=0,90$ кДж/кг°C
Теплоёмкость кокса	$c_{кок}=1,34$ кДж/кг°C

Продолжение таблицы 3.9.

Теплоёмкость вакуумного газойля	$c_{в.г.}=3,01$ кДж/кг $^{\circ}$ С
Теплоёмкость жирного газа	$c_{ж.г.}=3,68$ кДж/кг $^{\circ}$ С
Теплоёмкость бензина	$c_{бен}=3,16$ кДж/кг $^{\circ}$ С
Теплоёмкость легкого газойля	$c_{л.г.}=3,01$ кДж/кг $^{\circ}$ С
Теплоёмкость тяжелого газойля	$c_{т.г.}=2,97$ кДж/кг $^{\circ}$ С

Уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5$$

Q_1 – тепловой поток газовой смеси на входе в реактор

Q_2 – тепловой поток катализатора на входе в реактор

Q_3 – тепловой поток катализатора на выходе из реактора

Q_4 – теплота эндотермической реакции

Q_5 – тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора

Расчёт теплового баланса

Целью расчета теплового баланса реактора является определение температуры входящего в реактор катализатора, прошедшего цикл регенерации.

Допустимое отложение кокса на катализаторе:

$$X'_k = S_x - S_p = 1,5 - 0,11 = 1,39 \%$$

Определим весовую кратность циркуляции катализатора:

$$n = \frac{w_{\text{кокс}}}{X'_k} = \frac{3,8 \%}{1,39 \%} = 2,73$$

Тогда количество закоксованного катализатора, уходящего из реактора равно:

$$R_k = n * G_c = 2,73 * 43589,55 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 118999,47 \text{ кг/ч}$$

Количество регенерированного катализатора, поступающего в реактор, равно:

$$R_p = R_k - G''_{\text{кокс}} = 118999,47 \text{ кг/ч} - 1656,40 \text{ кг/ч} = 117343,07 \text{ кг/ч}$$

Чистый вес катализатора составляет:

$$P_{кат.} = R_p * \left(1 - \frac{S_p}{100}\right) = 117343,07 \text{ кг/ч} * \left(1 - \frac{0,11\%}{100}\right) = 117213,99 \text{ кг/ч}$$

Тепловой поток газовой смеси на входе в реактор:

$$Q_1 = \frac{G_c * c_{г.г.} * t_1}{3,6} = \frac{43589,55 * 3,01 * 475}{3,6} = 17,3117 * 10^6 \text{ Вт}$$

где 3,6 – коэффициент перевода кДж/ч в Вт.

Тепловой поток катализатора на входе в реактор:

$$Q_2 = \frac{P_{кат.} * c_{кат.} * t_k}{3,6} = \frac{117213,99 * 0,90 * t_k}{3,6} = (0,0293 * t_k * 10^6) \text{ Вт}$$

Тепловой поток катализатора на выходе из реактора:

$$Q_3 = \frac{P_{кат.} * c_{кат.} * t_2}{3,6} = \frac{117213,99 * 0,90 * 440}{3,6} = 12,8935 * 10^6 \text{ Вт}$$

Теплота эндотермической реакции, учитывая конверсию исходного сырья:

$$Q_4 = \frac{Q_p * G_c * \alpha_2}{3,6} = \frac{223 * 43589,55 * 0,786}{3,6} = 2,1223 * 10^6 \text{ Вт}$$

Тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора:

$$Q_5 = \frac{t_2 * (G''_{ж.г.} * c_{ж.г.} + G''_{бен.} * c_{бен.} + G''_{л.г.} * c_{л.г.} + G''_{т.г.} * c_{т.г.})}{3,6} =$$

$$= \frac{440 * (9502,52 * 3,68 + 23102,46 * 3,16 + 7105,10 * 3,01 + 2223,07 * 2,97)}{3,6}$$

$$= 16,6176 * 10^6 \text{ Вт}$$

В таблице 3.10 представлена промежуточная таблица проектного теплового баланса без учёта температуры входящего катализатора.

Таблица 3.10 - Промежуточная таблица проектного теплового баланса.

Статьи прихода	Вт*10 ⁶	Статьи расхода	Вт*10 ⁶
1	2	3	4
Тепловой поток катализатора на входе в реактор	0,0293 * t _к	Тепловой поток катализатора на выходе из реактора	12,8935

Продолжение таблицы 3.10.

1	2	3	4
Тепловой поток газовой смеси на входе в реактор	17,3117	Тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора	16,6176
		Теплота эндотермической реакции	2,1223
Итого	$0,0293 * t_k + 17,3117$	Итого	31,6334

Из равенства прихода и расхода тепла находим температуру входящего катализатора:

$$0,0293 * t_k + 17,3117 = 31,6334$$

$$t_k = \frac{31,6334 - 17,3117}{0,0293} = 488,795 \text{ } ^\circ\text{C}$$

В таблице 3.11 представлена итоговая таблица теплового баланса для катализатора «Адамант Супер».

Таблица 3.11 - Итоговая таблица проектного теплового баланса.

Статьи прихода	Вт*10 ⁶	%	Статьи расхода	Вт*10 ⁶	%
1	2	3	4	5	6
Тепловой поток катализатора на входе в реактор	14,3217	45,3	Тепловой поток катализатора на выходе из реактора	12,8935	40,8
Тепловой поток газовой смеси на входе в реактор	17,3117	54,7	Тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора	16,6176	52,5

Продолжение таблицы 3.11.

1	2	3	4	5	6
			Теплота эндотермической реакции	2,1223	6,7
Итого	31,6334	100,0	Итого	31,6334	100,0

3.5 Технологический расчёт реактора

3.5.1 Базовый расчёт

В таблице 3.12 представлены исходные данные для базового технологического расчёта реактора [25].

Таблица 3.12 - Исходные данные для базового технологического расчёта реактора.

Плотность сырья	$\rho_c = 885 \text{ кг/м}^3$
Насыпная плотность равновесного катализатора	$\rho_{\text{нас.}} = 1000 \text{ кг/м}^3$
Объемная скорость подачи сырья в реактор	$w = 1,72 \text{ ч}^{-1}$
Линейная скорость движения катализатора в реакторе	$u = 0,0028 \text{ м/с}$

Объем загрузки реактора вычисляем по формуле:

$$V_c = \frac{G_c}{\rho_c} = \frac{43589,55 \text{ кг/ч}}{885 \text{ кг/м}^3} = 49,25 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Вычислим объём и массу катализатора, находящегося в реакторе, по формулам:

$$V_{\text{к.р}} = \frac{V_c}{w} = \frac{49,25}{1,72} = 28,63 \text{ м}^3$$

$$G_{\text{к.р}} = V_{\text{к.р}} * \rho_{\text{нас.}} = 28,63 * 1000 = 28630 \text{ кг}$$

Массу циркулирующего катализатора рассчитаем по формуле:

$$G_{\text{к.ц}} = \frac{G_c * w_{\text{кок}}}{X'_k} = \frac{43589,55 * 2,6}{1,04} = 108973,88 \text{ кг/ч}$$

Продолжительность пребывания катализатора в зоне реакторе:

$$\tau_{кат.} = \frac{G_{к.р}}{G_{к.ц}} * 60 = \frac{28630}{108973,88} * 60 = 15,76 \text{ мин.}$$

Высота слоя катализатора:

$$H = 60 * u * \tau = 60 * 0,0028 * 15,76 = 2,65 \text{ м}$$

Площадь поперечного сечения реактора:

$$F = \frac{V_{к.р}}{H} = \frac{28,63}{2,65} = 10,8 \text{ м}^2$$

Диаметр реактора:

$$d = 2 * \sqrt{\frac{F}{\pi}} = 2 * \sqrt{\frac{10,8}{3,14}} = 3,71 \text{ м}$$

3.5.2 Проектный расчёт

В таблице 3.13 представлены исходные данные для проектного технологического расчёта реактора [22, 25].

Таблица 3.13 - Исходные данные для проектного технологического расчёта реактора.

Плотность сырья	$\rho_c = 885 \text{ кг/м}^3$
Насыпная плотность равновесного катализатора	$\rho_{нас.} = 780 \text{ кг/м}^3$
Объемная скорость подачи сырья в реактор	$w = 1,72 \text{ ч}^{-1}$
Линейная скорость движения катализатора в реакторе	$u = 0,0032 \text{ м/с}$

Объем загрузки реактора вычисляем по формуле:

$$V_c = \frac{G_c}{\rho_c} = \frac{43589,55 \text{ кг/ч}}{885 \text{ кг/м}^3} = 49,25 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Вычислим объём и массу катализатора, находящегося в реакторе, по формулам:

$$V_{к.р} = \frac{V_c}{w} = \frac{49,25}{1,72} = 28,63 \text{ м}^3$$

$$G_{к.р} = V_{к.р} * \rho_{нас.} = 28,63 * 780 = 22331,4 \text{ кг}$$

Массу циркулирующего катализатора рассчитаем по формуле:

$$G_{к.ц} = \frac{G_c * w_{кок}}{X'_k} = \frac{43589,55 * 3,8}{1,39} = 119165,68 \text{ кг/ч}$$

Продолжительность пребывания катализатора в зоне реакторе:

$$\tau_{кат.} = \frac{G_{к.р}}{G_{к.ц}} * 60 = \frac{22331,4}{119165,68} * 60 = 11,24 \text{ мин.}$$

Высота слоя катализатора:

$$H = 60 * u * \tau = 60 * 0,0032 * 11,24 = 2,2 \text{ м}$$

Площадь поперечного сечения реактора:

$$F = \frac{V_{к.р}}{H} = \frac{28,63}{2,2} = 13,0 \text{ м}^2$$

Диаметр реактора:

$$d = 2 * \sqrt{\frac{F}{\pi}} = 2 * \sqrt{\frac{13,0}{3,14}} = 4,07 \text{ м}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам работы было предложено направление модернизации установки каталитического крекинга, связанное с процессом замены катализатора при сохранении существующей нагрузки по исходному сырью.

В результате чего достигнута цель увеличения глубины переработки вакуумного газойля и, соответственно, получения большего количества легких углеводородов бензиновой фракции.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Проведен анализ научной и научно-технической литературы по вопросу увеличения глубины переработки тяжелых нефтяных остатков.
2. Подобран катализатор, подходящий для данной технологии и имеющий лучшие характеристики по сравнению с действующим.
3. Выполнены расчёты материального, теплового балансов и расчет реакционного узла.
4. По итогам расчётов показана эффективность предлагаемой модернизации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИСТОЧНИКОВ

1. Ахметов С. А. Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие. - Ч. 2. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 1997. - 304 с.
2. Shao Q, Peng W, Tian H, Yao R, Sun Y, Long J. Study of the application of structured catalyst in naphtha cracking process for propylene production. // *Catalysis Today*. – 2009. – V. 14 - №3 P. 51.
3. Li X, Shen B, Guo Q, Gao J. Effects of large pore zeolites additions in the catalytic pyrolysis catalyst on the light olefins production. // *Catalysis Today*. - 2007. – V. 125 - №2 P. 7.
4. Эрих В. Н., Расина М. Г., Рудин М. Г. Химия и технология нефти и газа. - Изд. 2-е, пер. - Л., «Химия», 1977. - 424 с.
5. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. - М.:Гостоптехиздат, 1963. - 272 с.
6. Бондаренко Б.И. Установки каталитического крекинга. М.:1959., 304 с.
7. Xue N, Chen X. Understanding the enhancement of catalytic performance for olefin cracking: hydrothermally stable acids in P/HZSM-5. // *Journal of Catalysis*. – 2007. - V. 24 - №8 P. 8.
8. Abraha M, Wu X, Anthony RG. Effects of particle size and modified SAPO-34 on conversion of MTO and DME. // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2001. – V. 133 - №2 P. 8.
9. Mjukhopadhyay R, Kunzru D. Catalytic pyrolysis of naphtha on calcium aluminate catalysts, effect of potassium carbonate impregnation. // *Industrial Engineering Chemistry Research*. – 1993. – V. 32. - №9 – P. 20.
10. Адельсон С.В. Процессы и аппараты нефтепереработки и нефтехимии. М.: Гостоптехиздат, 1963. - 310 с.
11. Молоканов Ю.К. Процессы и аппараты нефтегазопереработки. М.: Химия, 1980. - 408с.
12. Jeong S, Lee W. Study on the catalytic pyrolysis of naphtha over KVO_3/Al_2O_3 catalyst for production of light olefins. // *Industrial Engineering*

Chemistry Research. – 2001. – V. 40. - №26 – P. 6.

13. Волошин Н.Д., Соняев З.Н., Морозов Б.Ф. и др. Химия и технология топлив и масел. - М.: Химия, 1967. - №3. - С. 20-22.

14. Pant K, Kunzru D. Catalytic pyrolysis of n-heptane on unpromoted and potassium promoted calcium aluminates. // Chemical Engineering Journal. – 2002. – V. 87. - №1 – P. 25.

15. Kim M, Chae H. Attrition resistance and catalytic performance of spray-dried SAPO-34 catalyst for MTO process: effect of catalyst phase and acidic solution. // Journal Industrial Engineering Chemistry. – 2011. – V. 31 - №6 P. 7.

16. Интернет ресурс https://ru.wikipedia.org/wiki/Каталитический_крекинг

17. Towfighi J, Keyvanloo K, Sadrameli SM, Mohammadalizadeh A. Estimating the effects of key factors, their interactions and optimization of naphtha steam cracking by statistical design of experiment. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2010. V. 87 - №4 P. 30.

18. Хаджиев С.Н., Суворов Ю.П. Зиновьев В.З., Гайрбекова С.М., Светозарова О.И., Матаева Б.В. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. - М.: Химия, 1982. – 277 с.

19. Rahimi N, Karimzadeh R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolite to produce light olefins: a review. // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 39 - №:11 P. 17.

20. Salmasi M, Fatemi Sh, Taheri A. Improvement of light olefins selectivity and catalyst lifetime in MTO reaction; using Ni and Mg-modified SAPO-34 synthesized by combination of two templates. // Journal of Industrial Engineering Chemistry. – 2011. – V. 17 - №7 P. 61.

21. Лукьянов П.И., Басистов А.Г. Пиролиз нефтяного сырья. - М.: Гостоптехиздат, 1962. - 247 с.

22. Шариковый катализатор крекинга «Адамант» и способ его приготовления. Патент РФ №: 2517171, МПК: B01J, опубл. 27.05.2014.

23. Hydrocarbon cracking process for converting gas oil preferentially to middle distillate and lower olefins. United States Patent №: 7582203, published 01.09.2009.

24. Cracking process with catalyst of combined zeolites. United States Patent №: 4287048, published 01.09.2011.

25. Постоянный технологический регламент ТР 43-102/2 установки каталитического крекинга цеха №5 АО «СНПЗ», 2014 г. - 162 с.