

УДК 665.644.2.097.3

РАЗРАБОТКА ДВУХФАЗНОЙ ПУЗЫРЬКОВОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА

© 2024 Г. Ю. Назарова^{а,*}, Е. Н. Ивашкина^а, А. В. Антонов^а, И. А. Самсонов^а

^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

*e-mail: silko@tpu.ru

Поступила в редакцию 18.01.2024 г.

После доработки 14.02.2024 г.

Принята к публикации 30.03.2024 г.

Данное исследование направлено на разработку математической модели процесса окислительной регенерации катализатора крекинга с учетом закономерностей протекания реакций, диффузии реагентов и гидродинамики процесса, с целью повышения эффективности технологии на основе моделирования полного цикла движения катализатора. С применением модели выполнена оценка границ существования пузырькового режима, параметров стабилизации кипящего слоя и оптимальных условий проведения процесса. Так, увеличение расхода воздуха до 27.8 м³/с приводит к росту рабочей скорости до 0.386 м/с, в связи с чем наблюдается разрушение кипящего слоя в регенераторе для частиц катализатора размером 4×10^{-5} – 1.6×10^{-4} м. Установлено, что для стабилизации кипящего слоя в регенераторе частиц размером 8×10^{-5} – 1×10^{-4} м расход воздуха не должен превышать 16.7 и 25 м³/с.

Ключевые слова: каталитический крекинг, катализатор, кокс, регенерация, гидродинамика, кипящий слой

DOI: 10.31857/S0040357124040065 **EDN:** AWAWFG

ВВЕДЕНИЕ

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

На предприятиях Российской Федерации в основном эксплуатируются установки каталитического крекинга с непрерывной циркуляцией микросферического цеолитсодержащего катализатора, перерабатывающие в качестве сырья вакуумные дистилляты и их смеси с остатками вторичных процессов нефтепереработки. В системе «реактор–регенератор» циркулирует от 360 тыс. до 460 тыс. кг катализатора (793–973 К).

Эффективность стадии окислительной регенерации существенно влияет на экономику и показатели процесса каталитического крекинга, в котором катализатор непрерывно циркулирует в системе, реализуя цикл реакции и регенерации. От условий проведения процесса регенерации зависит температура и активность катализаторного потока на входе в лифт-реактор, обеспечивая требуемые температуры крекинга и конверсию сырья.

Определяющим параметром при прогнозировании энергоэффективного режима работы промышленных установок каталитического крекинга является температура катализатора, поступающего из регенератора, которая определяется в зависимости от содержания кокса на катализаторе и режима работы регенератора, в том числе расхода воздуха на регенерацию. Тепло, выделяющееся в результате процесса регенерации катализатора, обеспечивает тепловой режим реакторно-регенераторного блока, обеспечивая подвод необходимой энергии для протекания эндотермических реакций каталитического крекинга.

Процесс каталитического крекинга сложен с точки зрения моделирования, так как требуется учесть гидродинамический режим работы реактора и регенератора, кинетические закономерности целевых и побочных реакций, диффузию и массообмен, поскольку процесс осуществляется в кипящем слое катализатора [1].

Большинство моделей процесса регенерации катализаторов чаще всего описывают неподвижный слой катализатора. В литературе имеется множество вариантов записи кинетических

моделей, основанных на различных подходах и представлениях о данной реакции. В работе [2] авторами предложена кинетическая модель с обобщенной формулой кокса C_nH_n . Авторы разработали кинетические уравнения стадий процесса, которые наиболее полно описывают механизм регенерации. Модели [3–5] учитывают тепло- и массоперенос в радиальном и продольном направлениях, позволяют фиксировать градиенты температуры и концентрации в порах зерна катализатора, а также описывают зависимость концентрации кислорода по длине слоя от содержания кокса на катализаторе.

Диффузионные модели на зерне катализатора являются достаточно распространенными [4] с точки зрения моделирования на основе допущения о том, что зерно катализатора принимается сферическим, в ходе процесса структура и размер пор не изменяемы, теплофизические параметры, коэффициенты тепло- и массопереноса, а также энергия активации остаются неизменными относительно меняющейся температуры, в порах массой газа можно пренебречь относительно массы зерна катализатора. Модели на единичном зерне катализатора позволяют провести оценку возможных локальных перегревов, которые могут привести к снижению механической прочности и каталитической активности катализатора.

В исследовании [6] авторами разработана двухфазная математическая модель процесса регенерации катализатора $\text{CrF}_3/\text{MgF}_2$ газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан в адиабатическом реакторе на основе лабораторного эксперимента и данных термического анализа. Модель учитывает изменение температуры и концентрации кокса по длине слоя и зерна катализатора. Авторами установлены закономерности горения кокса на поверхности катализатора при различных температурах входного газового потока.

Ранние работы по моделированию окислительной регенерации катализатора крекинга направлены на разработку двухфазной пузырьковой модели [7]. Последующие работы были направлены на расширение модели, включающей фазу облака и следа, формирующейся в газовой фазе [8–10]. Эти модели широко использовались различными авторами для моделирования гидродинамического режима работы регенератора каталитического крекинга [11–13]. Автором [14] была изучена и описана скорость горения несвязанного углерода в форме графита в воздухе. В данной работе установлена зависимость соотношения монооксида углеро-

да (CO) и диоксида углерода (CO_2), образующегося при сгорании углерода в воздухе от температуры. В последующих работах изучались скорости горения каталитического кокса, осажденного в частицах оксида алюминия и кремнезема, которые ранее использовались в качестве катализаторов каталитического крекинга [15, 16]. Впоследствии были опубликованы результаты исследования кинетики горения кокса на более эффективных цеолитсодержащих катализаторах [17, 18]. Авторы обычно исследуют гидродинамику и кинетику в комплексе для создания моделей регенератора, позволяющих прогнозировать конверсию кокса.

В реакторах с кипящим слоем катализатора могут быть реализованы различные режимы псевдооживления и/или пневмотранспорта, включая пузырьковые, турбулентные и быстрые режимы псевдооживления [19]. Поэтому при построении математической модели окислительной регенерации катализатора крекинга требуется разработка алгоритма расчета гидродинамики процесса с целью определения режима движения реакционной смеси в зависимости от фактических параметров технологического режима аппарата и характеристик катализатора.

Таким образом, существует необходимость разработки математической модели процесса регенерации – важной стадии технологии каталитического крекинга, учитывающей закономерности протекания реакций окисления кокса в среде воздуха, что является актуальной для повышения эффективности работы промышленных установок и моделирования полного цикла движения катализатора в системе.

Целью работы является разработка математической модели процесса окислительной регенерации закоксованного катализатора крекинга для прогнозирования и оптимизации процесса регенерации.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Характеристика объекта исследования. Объектом исследования является процесс окислительной регенерации цеолитсодержащего катализатора на установке каталитического крекинга вакуумного газойля, входящий в реакторно-регенераторный блок цеха глубокой переработки нефтяного сырья. Основные параметры технологического режима реакторно-регенераторного блока, составы дымовых газов регенерации и характеристики катализатора крекинга, необходимые для моделирования процесса регенерации, приведены в табл. 1–3.

Таблица 1. Основные параметры технологического режима реакторно-регенераторного блока

Технологический параметр	Диапазон	Режим 1	Режим 2
$F, \text{ м}^3/\text{с}$	0.044–0.053	0.052	0.044
$\rho_{\text{гг}}, \text{ кг}/\text{м}^3$	890.4–893.8	893.0	892.9
$T_{\text{air}}, \text{ К}$	406.1–429.7	415.2	428.6
$F_c, T_{\text{катализатора}}/T_{\text{сырья}}$	10.5–12.3	10.5	12.3
$F_{\text{air}}, \text{ м}^3/\text{с}$	23.48–24.67	24.04	23.69
$T_{\text{рег}}, \text{ К}$	952.00–963.65	958.85	952.05
$t, \text{ с}$	372–426	378	414
$P_{\text{air}}, \text{ Па}$	620 667.5–664 929.8	638 136.2	647 834.5

Таблица 2. Состав дымовых газов регенерации с установки каталитического крекинга

Параметр	Значение
$C_{\text{O}_2}, \text{ об. \%}$	2.52–7.21
$C_{\text{CO}}, \text{ об. \%}$	0.01–0.62
$C_{\text{CO}_2}, \text{ об. \%}$	4.83–14.96

Таблица 3. Основные характеристики катализатора крекинга

Параметр	Диапазон
$\rho_{\text{н}}, \text{ кг}/\text{м}^3$	908.00–917.00
$\omega_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ мас. \%}$	0.79–1.50
$\omega_{\text{м}}, \text{ мас. \%}$	0.24–0.77
$V_{\text{р}}, \text{ м}^3/\text{кг}$	0.00042–0.00043
$C_{\text{сб}}, \text{ мас. \%}$	0.53–0.78
$C_{\text{са}}, \text{ мас. \%}$	0.04–0.09
Гранулометрический состав катализатора	
$F_0\text{--}2 \times 10^{-5} \text{ м, мас. \%}$	0.06–0.07
$F_0\text{--}4 \times 10^{-5} \text{ м, мас. \%}$	7.29–7.42
$F_0\text{--}8 \times 10^{-5} \text{ м, мас. \%}$	48.40–52.70
$F_0\text{--}1 \times 10^{-4} \text{ м, мас. \%}$	79.10–80.00
$F_0\text{--}1.6 \times 10^{-4} \text{ м, мас. \%}$	98.20–98.30

Методы исследования. Исходными данными для построения математической модели стали параметры технологического режима работы регенератора промышленной установки (табл. 1), промышленные экспериментальные данные по составу дымовых газов регенерации (табл. 2), геометрические размеры аппарата, характеристика и образцы промышленного катализатора до и после регенерации (табл. 3).

Для экспериментального определения количества и структуры кокса на закоксованном и ре-

генерированном катализаторах использован метод ТГ-ДСК (термогравиметрический анализ и дифференциально-сканирующая калориметрия) с применением NETZSCH STA 449 F3, который позволяет одновременно снимать гравиметрический анализ регистрации изменения массы, тепловые эффекты, происходящие при изменении температуры и времени, а также определять состав продуктов термического анализа. Нагрев образцов осуществлялся от 323 до 1273 К со скоростью 273.2 К/с в атмосфере воздуха, в корундовых тиглях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разработка математической модели процесса регенерации включает этапы экспериментального исследования катализаторов крекинга с целью определения количества и структуры кокса, образующегося на катализаторе, определение типа реакционного аппарата, разработку кинетических уравнений реакций, а также учет диффузии и массопереноса. Кроме того, окислительная регенерация катализатора крекинга реализуется в системе газ–твердое тело, поэтому теоретическое понимание и учет гидродинамических закономерностей двухфазного потока играют важную роль при моделировании псевдоожиженного слоя процесса каталитического крекинга.

Кокс, образующийся на катализаторах крекинга, может характеризоваться различным соотношением C/H, а также серы и кислорода, что влияет на его реакционную способность. В работе [20] рассмотрены схемы образования низкотемпературного и высокотемпературного кокса. При низких температурах реакции (менее 473 К) в основном происходят реакции конденсации и перегруппировки с олигомеризацией предшественников кокса. Образующийся кокс

представляет собой в основном соолигомеры и полимеры с высоким соотношением С/Н. При высоких температурах (более 623 К) молекулы подвергаются дополнительным реакциям, таким как перенос водорода и дегидрирование, что приводит к образованию полиароматических компонентов. Этот “тяжелый” кокс гораздо труднее удалить из-за его высокой стабильности и размеров, вызывающих стерическую блокировку. При промежуточных температурах наблюдается сочетание этих различных механизмов, как показано на рис. 1.

Действительно, по мере коксования образующийся в первую очередь “легкий” кокс может подвергаться внутримолекулярным реакциям конденсации. Карбокатионные промежуточные продукты, образующиеся на кислотных центрах катализатора, способствуют образованию ароматических веществ в результате реакций дегидрирования и циклизации. Эти ароматические вещества могут далее реагировать с полициклическими ароматическими углеводородами, которые в конечном итоге конденсируются в виде молекул кокса. На дальнейших стадиях коксования образуются тяжелые полиароматические структуры, приводящие к значительной потере активности катализатора.

С использованием ИК-спектроскопии установлено наличие двух типов кокса [20]: гидрогенизационный кокс с относительно высоким отношением С/Н, или низкоразвитый кокс, рас-

положенный во внешней части микропористых кристаллов катализатора, и кокс, состоящий как из конденсированных ароматических, так и диеновых соединений, находящихся в микропорах катализатора и на внешней поверхности, вследствие протекания реакций циклизации, ароматизации и конденсации.

Для определения количества и структуры кокса широко применяют экспериментальные методы, также как термогравиметрический анализ, в ходе которого количество и структура кокса определяются по изменению массы образца и теплового эффекта реакций при различной скорости нагрева образцов в среде воздуха [21].

Расчет гидродинамического режима псевдоожиженного слоя катализатора. Учитывая, что в реакторах с кипящим слоем катализатора реализуются различные режимы псевдоожижения и пневмотранспорта, включая пузырьковые, турбулентные и быстрые режимы псевдоожижения, на первом этапе построения математической модели окислительной регенерации катализатора крекинга разработан алгоритм расчета гидродинамики процесса и выполнена его программная реализация на языке Python.

Назначением такого алгоритма в связи с применением пузырьковой модели к исследуемому объекту является определение режима движения реакционной смеси в регенераторе, а именно границ существования псевдоожиженного слоя, а также высоты и порозности кипящего слоя

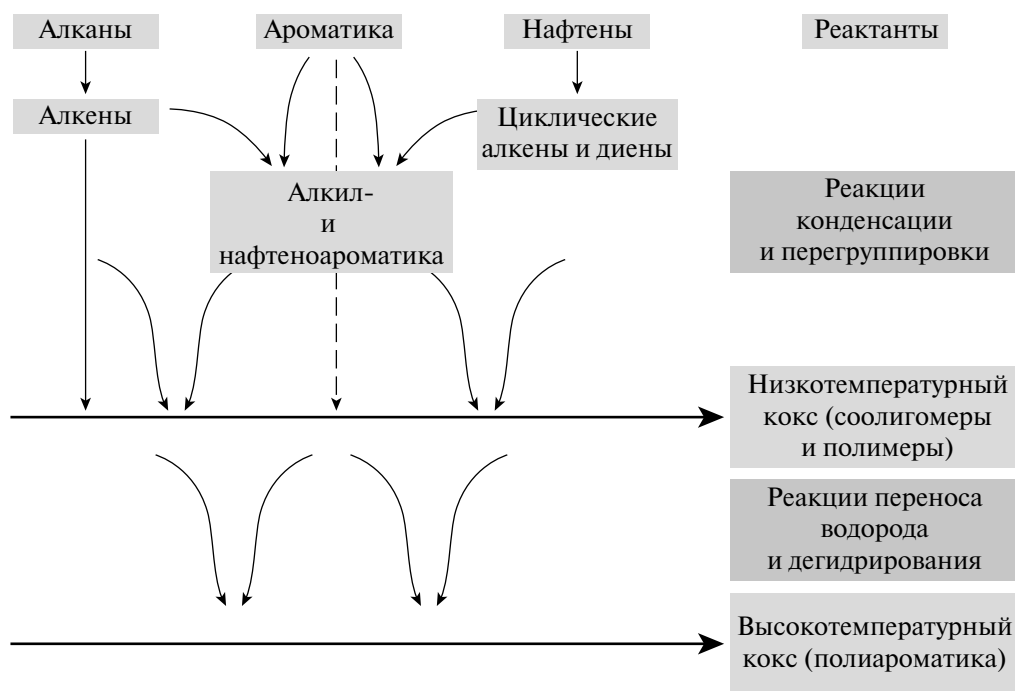


Рис. 1. Упрощенная схема образования кокса из углеводородов.

с учетом фактических значений технологических параметров аппарата, характеристик катализатора и оживающего потока.

Расчет базируется на определении скоростей движения частицы катализатора и одиночного газового пузыря, а также высоты и порозности кипящего слоя в зависимости от технологических параметров воздуха и катализатора (температура, расход, давление), поступающих в реакционный аппарат, объема катализатора в регенераторе и его размеров, гранулометрического состава, удельной поверхности, объема пор, истинной и кажущейся плотностей катализатора.

В работе [22] учтены зависимости коэффициентов сопротивления от порозности в области предварительного расширения слоя, что позволяет рассчитать значения скоростей начала псевдооживления и начала полного псевдооживления. В работе величина начальной порозности слоя при минимальном псевдооживлении определена на основании значений плотности катализатора ε_{mf} по формуле (1):

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{\rho_n}{\rho_k}. \quad (1)$$

Поверхностная скорость при минимальных условиях псевдооживления, u_{mf} , рассчитана путем комбинирования уравнений (3) и (4) [19]:

$$\frac{\Delta p_b}{L_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf})(\rho_s - \rho_g) \frac{g}{g_c}, \quad (2)$$

$$\frac{\Delta p_{fr}}{L_{mf}} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu u_0}{\varepsilon_{mf}^3} + 1.75 \frac{1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_m^3} \frac{\rho_g u_0^2}{\phi_s d_p}, \quad (3)$$

$$\frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \left(\frac{d_p u_{mf} \dot{A}_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2}, \quad (4)$$

или

$$\frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} Re_{p,mf}^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} Re_{p,mf} = Ar, \quad (5)$$

где число Архимеда определяется как [23]:

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2}. \quad (6)$$

В частном случае для очень мелких частиц уравнение (4) упрощается до:

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_s - \rho_g) g}{150 \mu} \frac{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2}{1 - \varepsilon_{mf}}. \quad (7)$$

Конечная скорость свободного падения (скорость витания частиц) была выражена из механики жидкости:

$$u_t = \left[\frac{4d_p (\rho_s - \rho_g) g}{3\rho_g C_D} \right]^{0.5}. \quad (8)$$

Для сферических частиц был рассчитан коэффициент лобового сопротивления:

$$C_D = \frac{24}{Re_p} + 3.3643 Re_p^{0.3471} + \frac{0.4607 Re_p}{Re_p + 2682.5} \quad (9)$$

для $\phi_s = 1$.

Для корректного описания скорости подъема отдельных пузырьков относительно окружающих твердых частиц учтены геометрические особенности воздухораспределительной решетки, а именно количество отверстий на единицу площади воздухораспределителя, скорость газа через отверстия с учетом перепада давления через решетку:

$$u_{or} = C_{dor} \left(\frac{2\Delta p_d}{\rho_g} \right)^{0.5}. \quad (10)$$

Количество отверстий на единицу площади воздухораспределительной решетки определено из уравнения:

$$u_o = \frac{\pi}{4} d_{or}^2 u_{or} N_{or}. \quad (11)$$

Скорость подъема отдельных пузырьков относительно окружающих твердых частиц определена в соответствии с [24]:

$$u_{br} = 0.711 (g d_b)^{0.5}. \quad (12)$$

Образование пузырьков на поверхности распределительной решетки было вычислено на основе работы [10], где $G = (u - u_{mf}) / n_0$. В общем случае диаметр пузырьков в псевдооживленном слое равен:

$$\tilde{D}_B = 1.4 \rho_p d_p \left(\frac{u_0}{u_{mf}} \right) \frac{L_{mf}}{2} + D_0, \quad (13)$$

где

$$D_0 = \frac{\left(\frac{6G}{\pi} \right)^{0.4}}{g^{0.2}}. \quad (14)$$

Далее на основе полученных параметров определена высота кипящего слоя катализатора и рабочей порозности:

$$\frac{L - L_{mf}}{L_{mf}} = \frac{u_0 - u_{mf}}{0.711 (g \tilde{D}_B)^{0.5}}, \quad (15)$$

$$1 - \varepsilon = \frac{L_{mf}}{L} (1 - \varepsilon_{mf}). \quad (16)$$

Для пузырькового псевдооживленного слоя определены скорости подъема пузыря через слой и пузырькового газа, необходимого в уравнениях материального баланса, с учетом размера частиц катализатора крекинга (Гелдарт А) [25] по формулам (17, 18):

$$u_b = 1.55 \left((u_0 - u_{mf}) + 14.1(d_b + 0,005) \right) d_t^{0.32} + u_{br}, \quad (17)$$

$$u_b^* = u_b + 3u_{mf}. \quad (18)$$

В зависимости от скорости подъема пузыря через слой определена доля слоя, состоящего из пузырьков. В соответствии с [25] для медленных пузырьков, или $u_b < u_{mf} / \varepsilon_{mf}$:

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b + 2u_{mf}}. \quad (19)$$

Промежуточные пузырьки характеризуются трудно представляемым режимом: $u_{mf}/\varepsilon_{mf} < u_b < 5u_{mf}/\varepsilon_{mf}$. Интерполируя между медленным и быстрым режимами, получаем:

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b + u_{mf}}, \text{ где } u_b \cong u_{mf} / \varepsilon_{mf}, \quad (20)$$

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b}, \text{ где } u_b \cong 5u_{mf} / \varepsilon_{mf}. \quad (21)$$

Для быстрых пузырьков, или $u_b > 5u_{mf} / \varepsilon_{mf}$, облака тонкие, поэтому уравнение имеет следующий вид:

$$\delta = \frac{u_0 - u_{mf}}{u_b - u_{mf}}. \quad (22)$$

Разработанный алгоритм расчета гидродинамического режима псевдооживленного слоя катализатора позволяет прогнозировать характеристики кипящего слоя и установить режим псевдооживления за счет изменения рабочих параметров процесса (изменение подачи расхода воздуха) и характеристик катализатора (диаметр частиц и плотность катализатора) с учетом конструктивных особенностей регенератора.

Разработка двухфазной математической модели процесса регенерации катализатора крекинга. На основании результатов расчета соотношения С/Н в коксе принято, что усредненная структура кокса соответствует брутто-формуле $C_{52}H_{40}$, который в регенераторе окисляется кислородом воздуха с образованием монооксида углерода, двуоксида углерода и воды в эмульсионной фазе регенератора, а также в разреженной зоне катализатора происходит дожиг СО (рис. 2).

Математическая модель процесса обеспечивает расчет концентраций компонентов газовой и плотной фаз по высоте кипящего слоя с учетом

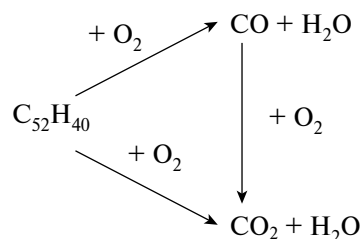


Рис. 2. Реакционная схема процесса окисления кокса.

диффузии компонентов, массопереноса между пузырьковой и эмульсионной фазами, порозности и скорости подъема пузырькового газа. Для необратимой каталитической реакции первого порядка учет газообразного реагента, проходящего через две соседние области, определяется ниже [25].

Плотная фаза

$$(1 - \delta)u_{mf} \frac{dC_i^e}{dh} = -K_{be} (C_i^b - C_i^e) \pm \sum_n ((1 - \delta)(1 - \varepsilon_{mf})r_m).$$

Пузырьковая фаза

$$\delta u_b^* \frac{dC_i^b}{dh} = \pm \delta k_j C_i^b + \delta K_{be} (C_i^b - C_i^e).$$

Коэффициент массообмена между пузырьком и облаком определяются с учетом скорости начала псевдооживления, диаметра пузырька, коэффициента молекулярной диффузии:

$$K_{bc} = 4.5 \left(\frac{u_{mf}}{d_b} \right) + 5.85 \left(\frac{D^{\frac{1}{2}} g^{\frac{1}{4}}}{d_b^{\frac{4}{3}}} \right). \quad (23)$$

Коэффициента массообмена между облаком и эмульсией определен на основании результатов расчета начальной порозности, коэффициента молекулярной диффузии, скорости подъема одиночного пузыря и его диаметра:

$$K_{ce} = 6.77 \left(\frac{\varepsilon_{mf} Du_{br}}{d_b^3} \right). \quad (24)$$

Коэффициент диффузии при невысоком давлении определен по уравнению (25) [26]:

$$D = \frac{10^{-7} T_g^{1.75} \left[\frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right]^{0.5}}{P \left[\theta_A^{0.33} + \theta_B^{0.33} \right]^2}. \quad (25)$$

Коэффициенты массопереноса между пузырьковой и эмульсионной фазами определены в соответствии с [19]:

$$\frac{1}{K_{be}} = \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}}. \quad (26)$$

Для поддержания теплового режима реакторно-регенераторного блока и прогнозирования температуры регенерации и каталитического крекинга в модели учтено изменение температуры плотной и пузырьковой фаз с учетом теплового эффекта реакций окисления кокса, теплообмена между фазами, теплоемкости катализатора и газов.

Плотная фаза (катализатор):

$$u_p \gamma_p \frac{dT}{dh} = -\alpha S_p (T_p - T_g) + \sum \Delta H r_i,$$

газовая фаза:

$$u_0 c_p \frac{dT}{dh} = \alpha S_p (T_p - T_g) - \Delta H r_{CO \rightarrow CO_2}.$$

Разработанная пузырьковая модель позволяет прогнозировать важнейшие параметры работы реакторно-регенераторного блока, а именно содержание остаточного кокса на катализаторе и температуры регенерированного катализатора, которые являются важными параметрами при оптимизации теплового режима работы реакторно-регенераторного блока.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментального исследования катализаторов крекинга. Результаты термогравиметрического анализа закоксованного и регенерированного катализатора крекинга представлены на рис. 3а–3б.

На кривых ДСК закоксованного и регенерированного катализаторов в интервале температур 273–1273 К присутствуют эндо- и экзотермические эффекты. На начальной стадии анализа для

закоксованного катализатора происходит десорбция паров и углеводородов, увлеченных с катализатором из зоны десорбции, о чем свидетельствует эндотермический пик при температурах 373–553 К.

При температурах 686–873 К для закоксованного катализатора наблюдается выраженный экзотермический пик, температура максимума которого соответствует 833 К, характеризующий удаление углеродистых отложений, причем коксовые отложения имеют аморфную структуру, поскольку экзотермический пик окисления кокса расположен в интервале температур менее 973 К. На кривой ДСК образца регенерированного катализатора заметны менее выраженные пики с температурой максимума в интервале 733–858 К. В табл. 4 представлены результаты изменения массы катализаторов.

Потеря массы образцов закоксованного и регенерированного катализатора в интервале температур горения кокса 0.67 и 0.07 мас. %.

В соответствии с данными ТГА/ДСК на поверхности катализатора после регенерации присутствуют коксовые структуры, которые в соответствии с [21] представляют собой “трудногорючую” составляющую, соотношение углерода к водороду в которой может достигать 5 ед.

Кроме того, соотношение С/Н в коксе было определено по составу дымовых газов регенерации (объемное содержание CO , CO_2 , O_2) и общему расходу подаваемого воздуха на регенерацию, была определена степень аморфности окисляемого кокса по соотношению С/Н в коксе.

В расчетах принимается допущение, что весь углерод превращается в диоксид углерода, поэтому реакцию окисления кокса в общем виде можно представить следующим образом:

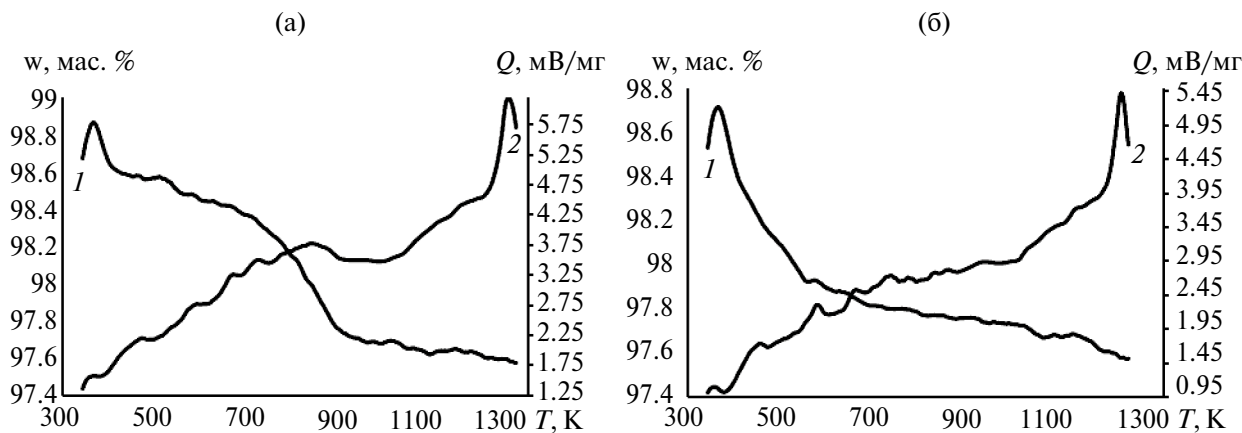
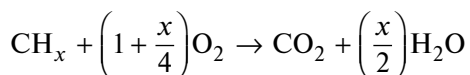


Рис. 3. а – результаты исследования закоксованного катализатора термогравиметрическим методом: 1 – ТГ; 2 – ДСК; б – результаты исследования регенерированного катализатора термогравиметрическим методом: 1 – ТГ; 2 – ДСК.

Таблица 4. Результаты изменения массы катализаторов

Температура	Изменение массы	
	Закоксованный катализатор, мас. %	Регенерированный катализатор, мас. %
323–553 К	1.61	1.01
553–686 (698) К	0.25	0.12
686 (698)–973 К	0.95	0.24



В табл. 5 приведены результаты по расчету количества окисленного кокса и его соотношение С/Н.

Таблица 5. Параметры работы регенератора установки каталитического крекинга

Параметр	Значение
m_c , кг	5083.56–7042.72
С/Н в коксе	0.58–1.99

Выполненные расчеты показали, что в условиях каталитического крекинга микросферический цеолитсодержащий катализатор подвергается обратимой дезактивации катализатора коксом аморфной структуры со средним соотношением С/Н = 0.58–1.99. Такое соотношение характерно для аморфного кокса и согласуется с результатами проведенного синхронного термического анализа образца закоксованного катализатора крекинга [20].

Влияние характеристик катализатора. Расчеты по модели показали, что при изменении диаметра частиц в широком диапазоне гранулометрического состава промышленных катализаторов крекинга от 4×10^{-5} до 2.1×10^{-4} м скорость начала псевдооживления находится в интервале 6.4×10^{-4} – 1.6×10^{-2} м/с. В свою очередь, скорость уноса частиц характеризуется интервалом 6.1×10^{-2} – 1.26 м/с.

Установлено, что при размере частиц 4×10^{-5} – 5×10^{-5} м скорость уноса мала по сравнению с рабочей скоростью (0.34 м/с при рабочих параметрах ведения процесса), что приводит к уносу частиц катализатора (рис. 4, 5).

С использованием алгоритма расчета гидродинамики определены безразмерные скорости (u^*) и диаметры частиц катализатора (d^*) в диапазоне размера 4×10^{-5} – 2.1×10^{-4} м. Установлено, что при использовании частиц катализатора размером 6×10^{-5} – 2.1×10^{-4} м наблюдается пузырьковый режим псевдооживления при изменении расхода воздуха в диапазоне 22.2–27.8 м³/с.

При использовании частиц катализатора менее 5×10^{-5} м процесс характеризуется переходной областью возникновения турбулентного псевдооживленного слоя.

Влияние содержания кокса на отработанном катализаторе, расхода объемной доли кислорода в воздухе на основные показатели процесса.

Было проведено исследование влияния расхода воздуха, подаваемого на регенерацию в интервале регламентных значений (не менее 22.2 м³/с), на характеристики кипящего слоя (рис. 6–9), состав дымовых газов и содержание остаточного кокса на катализаторе. Увеличение расхода воздуха до 27.8 м³/с приводит к росту рабочей скорости до 0.386 м/с, в связи с чем наблюдается разрушение кипящего слоя в регенераторе для частиц катализатора размером 4×10^{-5} – 1.6×10^{-4} м. Установлено, что для стабилизации кипящего слоя в регенераторе частиц размером 8×10^{-5} – 1×10^{-4} м расход воздуха не должен превышать 16.7 и 25 м³/с.

Расход воздуха значительно влияет на температуру регенерации вследствие интенсификации экзотермических реакций окисления кокса (рис. 10).

При увеличении расхода воздуха на 19.4 м³/с, при регенерации катализатора, содержащего 0.5 мас. % кокса, температура регенерации возрастает на 298 К.

Температура регенерации возрастает на 283 К за счет повышения концентрации кислорода в воздухе на 70 об. %, обеспечивая интенсификацию реакций окисления кокса (рис. 11).

С применением математической модели выполнена оценка влияния основных параметров режима процесса регенерации, степени закоксованности катализатора и содержания кислорода в воздухе на эффективность процесса регенерации. Прогнозные расчеты показали, что закономерности влияния основных показателей процесса согласуются с промышленными и теоретическими данными [11, 27]. Относительная погрешность расчетов по составу газов, содержанию остаточного кокса и температуре регенерации не более 7%.

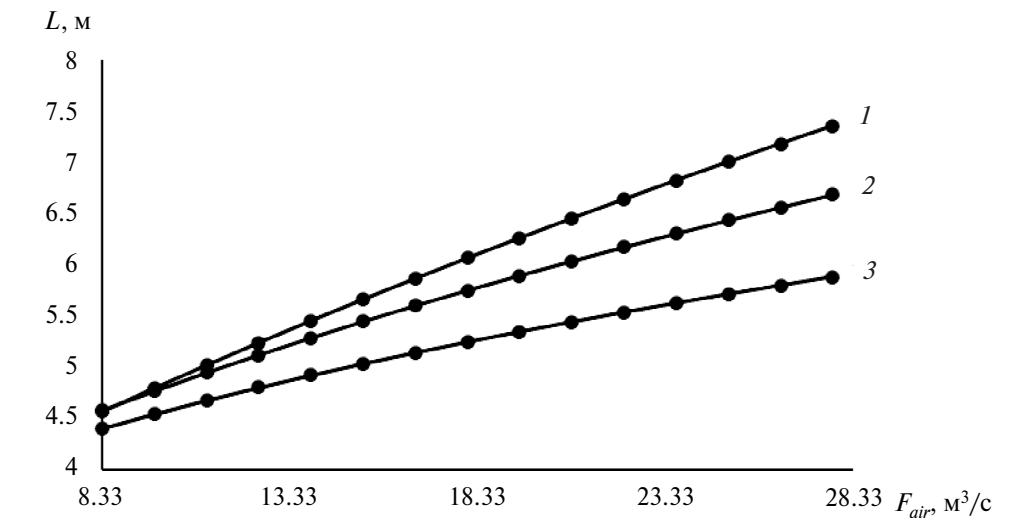


Рис. 4. Зависимость высоты кипящего слоя от общего расхода воздуха для частиц разного размера (расчет по модели): 1 – 2.1×10^{-4} м; 2 – 8.8×10^{-5} м; 3 – 4×10^{-5} м.

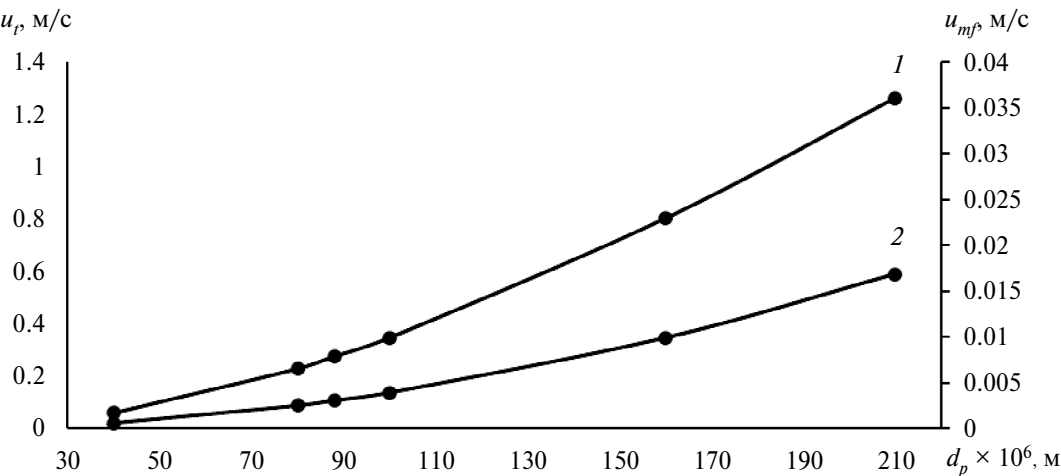


Рис. 5. Зависимость скоростей уноса и начала псевдоожижения от размера частиц (расчет по модели): 1 – скорость витания; 2 – скорость начала псевдоожижения.

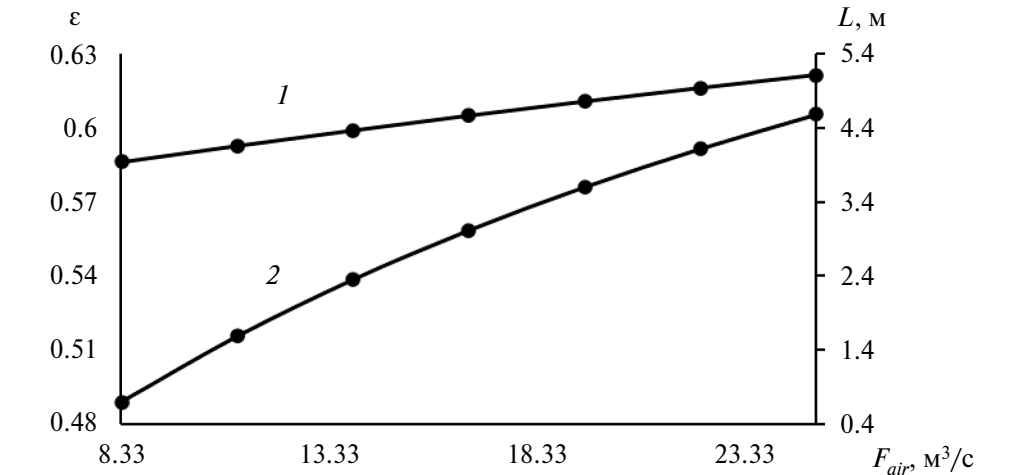


Рис. 6. Зависимость высоты кипящего слоя и порозности от общего расхода воздуха для частиц одного размера (расчет по модели): 1 – высота кипящего слоя; 2 – порозность.

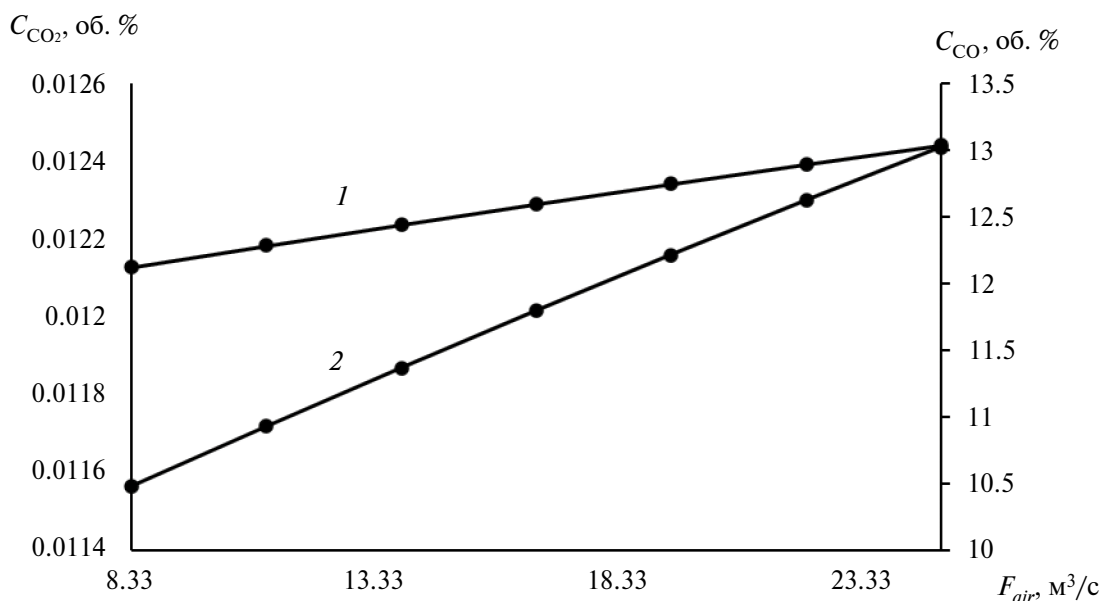


Рис. 7. Зависимость содержания газов регенерации от общего расхода воздуха (расчет по модели): 1 — концентрация углекислого газа; 2 — концентрация угарного газа.

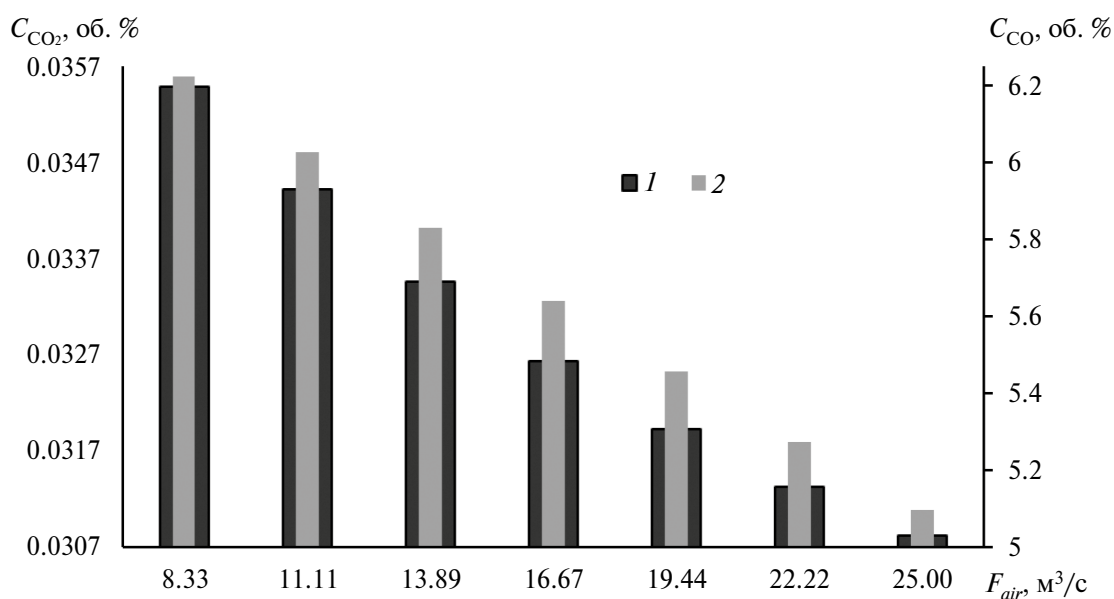


Рис. 8. Зависимость содержания остаточного кокса и кислорода после регенерации от общего расхода воздуха (расчет по модели): 1 — кислород; 2 — остаточный кокс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные расчеты и программно-реализованная математическая модель процесса регенерации позволили прогнозировать работу полного цикла движения катализатора в системе “реактор—регенератор”. Алгоритм расчета гидродинамики аппарата, учитывающий изменение основных параметров режима работы регенератора и циркулирующего катализатора крекинга, позволил оценить их влияние на ха-

рактеристики кипящего слоя и показатели процесса. Разработанная двухфазная пузырьковая модель окислительной регенерации катализаторов крекинга, чувствительная к изменениям их характеристик, а также к важнейшим параметрам режима — изменению высоты кипящего слоя катализатора и порозности, обеспечивает прогнозирование материального баланса процесса, соотношения С/Н в коксе, состава дымовых газов, содержания остаточного кокса на ка-

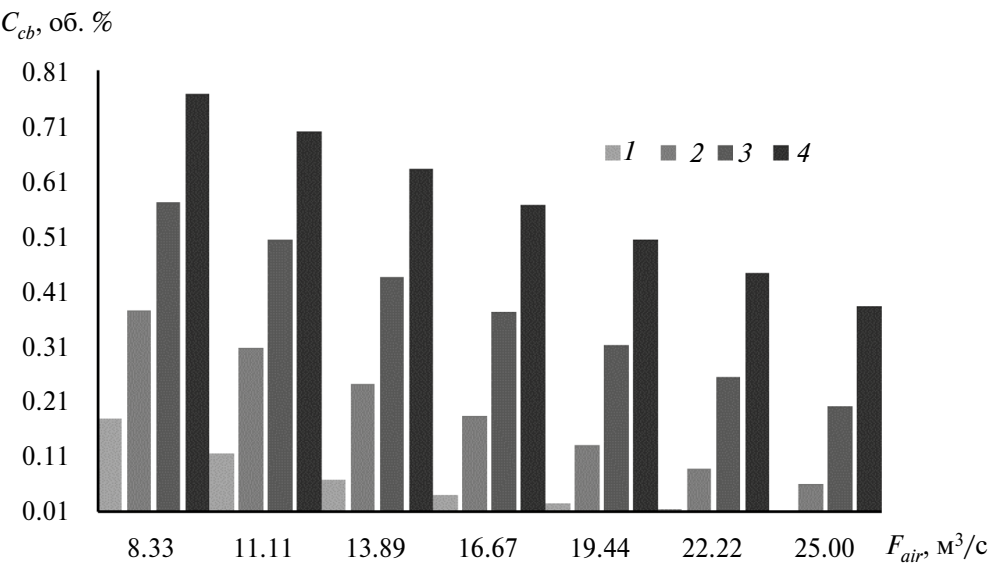


Рис. 9. Влияние количества воздуха на степень регенерации при различных содержаниях кокса на входе в аппарат (расчет по модели): 1 – массовая доля кокса на входе 0.4 мас. %; 2 – массовая доля кокса на входе 0.6 мас. %; 3 – массовая доля кокса на входе 0.8 мас. %; 4 – массовая доля кокса на входе 1 мас. %.

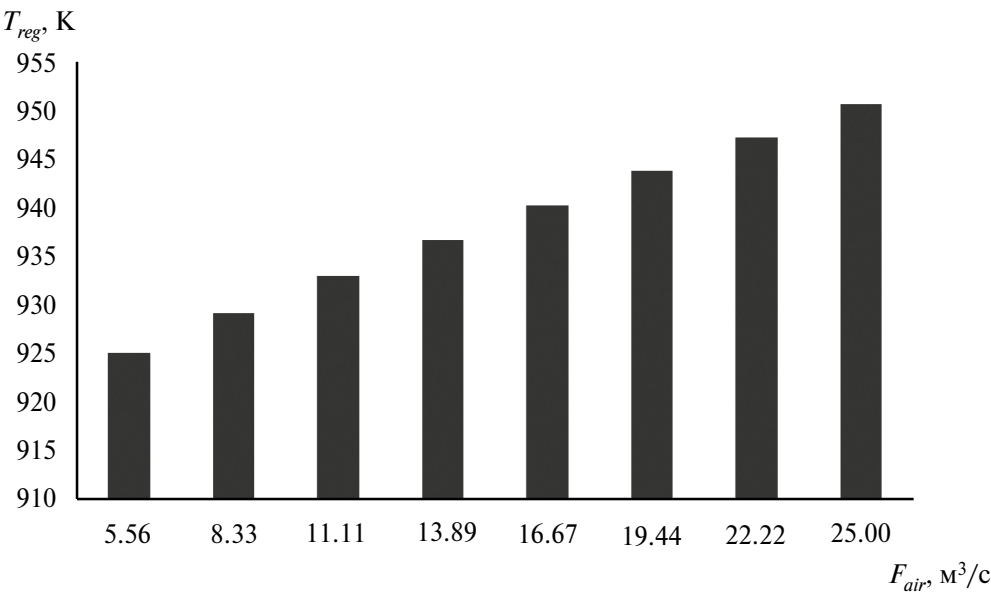


Рис. 10. Зависимость температуры регенерации от расхода воздуха (расчет по модели).

тализаторе и температуры регенерации с учетом изменения параметров работы аппарата и характеристик катализатора и кипящего слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Передовые инженерные школы (проект Национального исследовательского Томского политехнического университета № ПИШ-НИР-2022-002)

ОБОЗНАЧЕНИЯ

C_D	коэффициент лобового сопротивления
C_i^b	концентрация компонента i в газовом пузыре, моль/ м^3
C_i^e	концентрация компонента i в плотной фазе, моль/ м^3
C_{O_2}	содержание O_2 в газах регенерации, об. %
C_{CO}	содержание CO в газах регенерации, об. %
C_{CO_2}	содержание CO_2 в газах регенерации, об. %
C_{ca}	содержание кокса на катализаторе после регенерации, мас. %

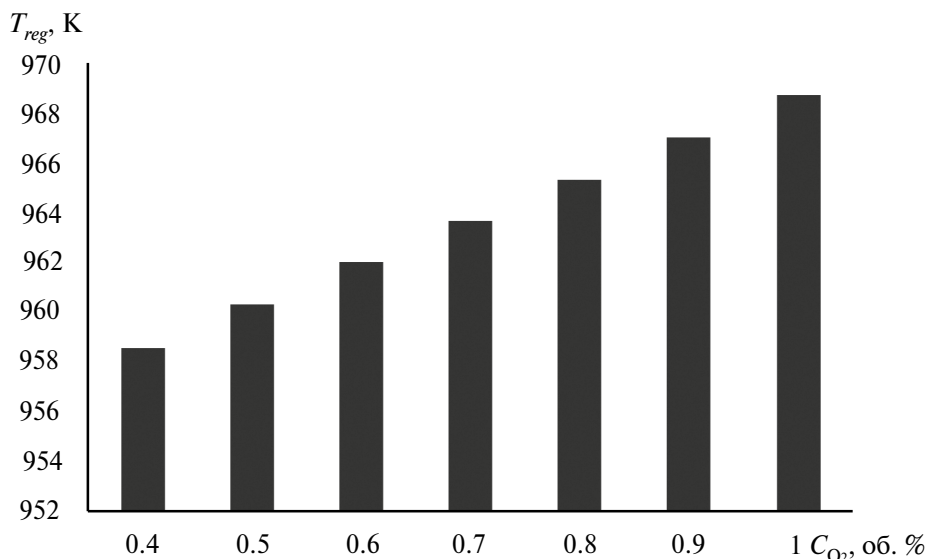


Рис. 11. Зависимость температуры регенерации от объемной доли кислорода (расчет по модели).

C_{cb}	содержание кокса на катализаторе до регенерации, мас. %	T_g	начальная температура газа, К
D	коэффициент диффузии, м/с	T_{reg}	температура регенерации, К
$\tilde{D}_B$	диаметр пузырьков в псевдооживленном слое, м	V_p	объем пор, м ³ /кг
D_0	диаметр пузыря на поверхности распределительной решетки, м	w	вес, мас. %
F	расход сырья при с.у., м ³ /с	c_p	теплоемкость газа, Дж/м ³ К)
F_c	кратность циркуляции катализатора, $T_{катализатора} / T_{сырья}$	d_p	диаметр катализатора, м
F_r	содержание фракций в катализаторе, мас. %	d_{or}	диаметр отверстий воздухораспределительной решетки, м
F_{air}	расход воздуха в регенераторе при с.у., м ³ /с	g	ускорение свободного падения, м/с ²
K_{bc}	коэффициент массообмена между пузырем и облаком, с ⁻¹	h	расстояние над средней поверхностью псевдооживленного слоя, м
K_{ce}	коэффициент массообмена между облаком и плотной фазой, с ⁻¹	m_c	масса кокса, кг
K_{be}	коэффициент массообмена между пузырем и плотной фазой, с ⁻¹	ρ_n	средняя насыпная плотность катализатора, кг/м ³
L	высота кипящего слоя, м	ρ_k	кажущаяся плотность катализатора, кг/м ³
L_{mf}	высота неподвижного слоя, м	ρ_s	плотность твердой фазы, кг/м ³
M_i	молекулярная масса компонентов, кг/моль	ρ_g	плотность газовой фазы, кг/м ³
N_{or}	количество отверстий на единицу площади воздухораспределительной решетки, м ⁻²	ρ_{vg}	плотность сырья при 293 К, кг/м ³
P	давление среды, Па	r_m	скорость реакции в плотной фазе, с ⁻¹
P_{air}	давление воздуха, подаваемого в регенератор, Па	r_j	скорость реакции в пузырьковой фазе, с ⁻¹
Q	тепловой поток, мВ/мг	t	время контакта катализатора с воздухом, с
S_p	площадь внешней поверхности катализатора (сферический), м ² /м ³	u_0	рабочая скорость газа, м/с
T_p	начальная температура катализатора, К	u_{mf}	минимальная скорость псевдооживления, м/с
T_{air}	температура воздуха на входе в реактор, К	u_t	скорость витания частиц катализатора, м/с
		u_{or}	скорость газа через отверстия воздухораспределительной решетки, м/с
		u_{br}	скорость подъема одиночного пузыря, м/с
		u_b	скорость пузырька, поднимающегося через слой, м/с
		u_b^*	скорость подъема пузырькового газа, м/с

x	отношение моль водорода к 1 моль углерода
α	коэффициент теплоотдачи, Вт/(м ² ·К)
ΔH	тепловой эффект реакции, Дж/моль
Δp_b	перепад давления через слой катализатора, Па
Δp_d	перепад давления через воздухораспределительную решетку, Па
ε_{mf}	доля пустот в слое при начальных условиях
ε	доля пустот в слое при рабочих условиях
θ_i	мольный объем компонентов, м ³ /моль
δ	доля пузырей в слое
μ	вязкость газа, г/(см·с)
γ_p	теплоемкость катализатора, Дж/(м ³ ·К)
ω_{H_2O}	содержание влаги при 1073 К, мас. %
ω_m	содержание механических примесей, мас. %

ИНДЕКСЫ

b	пузырьковая фаза
mf	минимальное псевдоожижение
p	твердая фаза
g	газовая фаза

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sildir H., Arkun Y., Canan U., Celebi S., Karani U., Er I.* Dynamic modeling and optimization of an industrial fluid catalytic cracker // *J. Process Control*. 2015. V. 31. P. 30.
2. *Губайдуллин И.М., Дубинец О.В.* Моделирование процесса окислительной регенерации с учетом влияния паров воды // *Доклады Башкирского университета*. 2020. Т. 5. № 5. С. 311.
3. *Сайфуллина Л.В., Еникеев М.Р., Губайдуллин И.М.* Программное обеспечение для моделирования процесса окислительной регенерации на многопроцессорных вычислительных системах // *Башкирский государственный университет*. 2013. С. 10.
4. *Жоров Ю.М.* Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии. М.: Химия, 1978. С. 376.
5. *Саитгалина А.Д., Юнусов А.А.* Математическое моделирование процесса окислительной регенерации закоксованных катализаторов на кинетическом уровне с использованием GPGPU // *Суперкомпьютерные центры и задачи: труды Международной суперкомпьютерной конференции, Новороссийск, 20–25 сентября 2010. Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова*. 2010. С. 149.
6. *Reshetnikov S.I., Petrov R.V., Zazhigalov S.V., Zagorui-ko A.N.* Mathematical modeling of regeneration of coked Cr-Mg catalyst in fixed bed reactors // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 380. P. 220.
7. *Toomey R.D., Johnstone H.F.* Gas Fluidization of Solid Particles // *Chem. Eng. Prog.* 1952. № 48. P. 220.
8. *Kunii D., Levenspiel O.* Bubbling bed model: Model for the Flow of Gas through a Fluidized Bed // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1968. V. 7. P. 446.
9. *Stephens, G.K., Sinclair, R.J., Potter, O.E.* Gas exchange between bubbles and dense phase in a fluidized bed // *Powder Technol.* 1967. V. 1. P. 157.
10. *Kato K., Wen C.Y.* Bubble assemblage model for fluidized bed catalytic reactors // *Chem. Eng. Sci.* 1969. V. 24. P. 1351.
11. *Han I.S., Chung C.B.* Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process. Part II: Property estimation and simulation // *Chem. Eng. Sci.* 2001. V. 56. P. 1973.
12. *Ali H., Rohani S., Corriou J.P.* Modelling and control of a riser type fluid catalytic cracking (FCC) unit // *Chem. Eng. Res. Des.* 1997. V. 75. P. 401.
13. *Arbel A., Huang Z., Rinard I.H., Shinnar R., Sapre A.V.* dynamic and control of fluidized catalytic crackers. 1. Modeling of the current generation of FCC's // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. P. 1228.
14. *Arthur J.R.* Reactions between Carbon and Oxygen. *Trans. Faraday Soc.* 1951. V. 47. P. 164.
15. *Weisz P.B., Goodwin I.D.* Combustion of carbonaceous deposits within porous catalyst particles I. Diffusion-controlled kinetics // *J. Catal.* 1963. V. 2. P. 397.
16. *Tone S., Miura S.I., Otake T.* Kinetics of oxidation of coke on silica-alumina catalysts // *Bull. Jpn. Pet. Inst.* 1972. V. 14. P. 76.
17. *Wang G.X., Lin S.X., Mo W.J., Peng C.L., Yang G.H.* Kinetics of combustion of carbon and hydrogen in carbonaceous deposits on zeolite-type cracking catalysts // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1986. V. 25. P. 626.
18. *Arandes J.M., Abajo I., Fernandez I., Lopez D., Bilbao J.* Kinetics of gaseous product formation in the coke combustion of a fluidized catalytic cracking catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. P. 3255.
19. *Fluidization engineering*, 2nd ed. // *Kunii D., Levenspiel O.* Butterworth.—Heinemann, London, 1991.
20. *Michel G.F., Ramoa R.* Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts // *Catal. Sci. Ser.* 2011. V. 9. P. 355.
21. *Доронин В.П., Бобкова Т.В., Сорокина Т.П., Потапенко О.В., Юртаева А.С., Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И.* Структурные и каталитические свойства бинарных систем оксида алюминия – аморфный алюмосиликат. Физико-химические методы в катализе // *Катализ в промышленности*. 2023. Т. 23. № 1. С. 6.
22. *Трушин А.М., Носырев М.А., Равичев Л.В., Яшин В.Е.* К вопросу о расчете скорости начала псевдоожижения // *Теор. осн. хим. технол.* 2021. Т. 55. № 2. С. 261.
23. *Holger M.* Heat Transfer in Fluidized Beds // *VDI Heat Atlas*. 2010. P. 1301.
24. *Ali H., Rohani S., Corriou J.P.* Modeling and control of

- a riser type fluid catalytic cracking (FCC) unit // Chem. Eng. Res. and Des. 1997. V. 75. P. 401.
25. *Kunii D., Levenspiel O.* Fluidized Reactor Models. 1. For Bubbling beds of fine, intermediate, and large particles. 2. For the Lean phase: freeboard and fast fluidization // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. V. 29. P. 1226.
26. *Ульянов Б.А., Бадеников, В.Я., Лукучев В.Г.* Процессы и аппараты химической технологии. Изд-во: Ангарская государственная техническая академия, Ангарс. 2006. С. 743.
27. *Хаджиев С.Н.* Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. М.: Химия, 1982.