

**Казанский Федеральный Университет**  
**Кафедра Технология нефти газа и углеродных материалов**  
**Kazan Federal University,**  
**Department of Oil gas and carbon materials technology**  
**Каталитический крекинг нефтяного сырья**  
**Catalytic cracking of petroleum raw materials**

**Рахматов Сардор Шавкат угли, Rakhmatov Sardor Shavkat ugli<sup>1</sup>**

**Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich<sup>2</sup>**

магистрант кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов<sup>1</sup>

кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов, Член Экспертного совета Российского газового общества (РГО),  
и.о. руководителя группы «Водородная и альтернативная РГО, профессор РАЕ<sup>2</sup>

E-mail: [Rakhmatov2602@mail.ru](mailto:Rakhmatov2602@mail.ru), kemalov@mail.ru

**Аннотация:** В связи с увеличением глубины переработки нефти и возросшей долей переработки сернистых и высокосернистых нефтей все большее значение приобретают вторичные, особенно каталитические процессы. Модернизация и реконструкция действующих нефтеперерабатывающих заводов, которые требуют строительства новых мощностей по углублению переработки нефти и повышению качества нефтепродуктов, являются основным направлением развития отечественной нефтепереработки.

**Abstract:** Due to the increasing depth of oil refining and the increased share of processing of sulfur and high-sulfur oils, secondary processes, especially catalytic processes, are becoming increasingly important. Modernization and reconstruction of existing oil refineries, which require the construction of new capacities to deepen oil refining and improve the quality of petroleum products, are the main direction of development of domestic oil refining.

**Ключевые слова:** переработка, глубина переработки, кат крекинг, НПЗ, тяжелая нефть

**Keywords:** refining, refining depth, cat cracking, refineries, heavy oil

## **ВВЕДЕНИЕ (INTRODUCTION)**

В связи с увеличением глубины переработки нефти и возросшей долей переработки сернистых и высокосернистых нефтей все большее значение приобретают вторичные, особенно каталитические процессы. Модернизация и реконструкция действующих нефтеперерабатывающих заводов, которые требуют строительства новых мощностей по углублению переработки нефти и повышению качества нефтепродуктов, являются основным направлением развития отечественной нефтепереработки.

В России объем производства моторных топлив (автомобильного бензина, дизельного топлива, авиакеросина) планируется увеличить до 115 - 135 млн т в 2020 году, а выход светлых нефтепродуктов - с 54 % в 2002 году до 66 - 68 % в 2020 году. В настоящее время техническая политика всех нефтяных компаний России направлена на организацию промышленного производства современных топлив, отвечающих требованиям Евро-4 и Евро-5.

Радикальное улучшение экологических характеристик основных видов топлив и повышение их конкурентоспособности является важной проблемой нефтеперерабатывающей промышленности. Это требует освоения новых технологий, позволяющих получать топлива с минимальным содержанием серы, ароматических углеводородов и других нежелательных компонентов. Производство топлив, отвечающих современным требованиям, невозможно без применения таких процессов, как каталитический крекинг, каталитический риформинг, гидроочистка, алкилирование и изомеризация.

### **1 КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ**

#### **Цель процесса**

Процесс каталитического крекинга является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти и в значительной мере определяет технико-экономические показатели современных и перспективных НПЗ топливного профиля.

В связи с развитием нефтехимического синтеза процесс каталитического крекинга может быть использован не только для производства топлив, но и для получения химического сырья – ароматических углеводородов, газообразных олефинов, сырья для производства сажи.

Основное целевое назначение каталитического крекинга – производство с максимально высоким выходом (до 50 % и более) высокооктанового бензина и ценных, сжиженных газов – сырья для последующих производств высокооктановых компонентов бензинов изомерного строения: алкилата и метилтретбутилового эфира, а также сырья для нефтехимических производств. Получающийся в процессе каталитического крекинга легкий газойль используется обычно как компонент дизельного топлива, а тяжелый газойль с высоким содержанием полициклической ароматики – как сырье для производства технического углерода или высококачественного кокса.

### **Основные продукты и полупродукты процесса**

Основным сырьем промышленных установок каталитического крекинга являются прямогонные атмосферные и вакуумные дистилляты первичной перегонки нефти широкого фракционного состава (350-500 °С). В настоящее время в традиционное сырье каталитического крекинга вовлекаются глубоковакуумные дистилляты с к.к. 600-620 °С, дистилляты коксования, деасфальтизаты, мазуты.

Каталитический крекинг – типичный пример гетерогенного катализа. Реакции протекают на границе двух фаз: твердой (катализатор) и газовой или жидкой (сырье). Поэтому решающее значение имеют структура и поверхность катализатора. Реакции каталитического крекинга протекают в основном на поверхности катализатора. Направление реакций зависит от свойств катализатора, вида сырья и параметров процесса. В результате крекинга на катализаторе отлагается кокс, поэтому важной особенностью этого процесса является необходимость регенерации катализатора (выжигание кокса) [1].

## Требование к продуктам по ГОСТ

Таблица 1 – Физико-химические и эксплуатационные показатели  
дизельного топлива

Наименование показателя	Значение
1. Цетановое число, не менее	51,0
2. Цетановый индекс, не менее	46,0
3. Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup>	820,0-845,0
4. Массовая доля полициклических ароматических углеводородов <sup>1)</sup> , %, не более	8,0
5. Массовая доля серы, мг/кг, не более, для топлива: К3 К4 К5	350,0 50,0 10,0
6. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, выше	55
7. Коксуемость 10%-ного остатка разгонки <sup>2)</sup> , % масс., не более	0,3
8. Зольность, % масс., не более	0,01
9. Массовая доля воды, мг/кг, не более	200
10. Общее загрязнение, мг/кг, не более	24
11. Коррозия медной пластинки (3 ч при 50°C)	Класс 1
12. Окислительная стабильность: общее количество осадка, г/м <sup>3</sup> , не более часов <sup>3)</sup> , не менее	25 20
13. Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа (wsd 1,4) при 60°C, мкм, не более	460
14. Кинематическая вязкость при 40°C, мм <sup>2</sup> /с	2,000-4,500

15. Фракционный состав: при температуре 250°C перегоняется, % об., менее	65
при температуре 350°C перегоняется, % об., не менее	85
95% об. перегоняется при температуре, °C, не выше	360
16. Содержание метиловых эфиров жирных кислот <sup>4</sup> ), % об., не более	7,0
<p>1) Показатель 4 вычисляют суммированием массовых долей отдельных групп диароматических и три+-ароматических углеводородов.</p> <p>2) Предельное значение для показателя 7 определяют до введения присадки, улучшающей воспламенение. Использование присадок не освобождает изготовителя от соблюдения требований к коксуемости 10%-ного остатка разгонки не более 0,3% масс. до введения присадок.</p> <p>3) Данное требование распространяется на дизельное топливо, содержащее более 2% об. метиловых эфиров жирных кислот.</p> <p>4) Показатель 16 определяют только при введении метиловых эфиров жирных кислот в топливо.</p>	

Таблица 2 - Требования к летнему топливу (сорт А, В, С, D) и межсезонному топливу (сорт Е, F).

Наименование показателя	Значение показателя для сорта					
	А	В	С	D	Е	F
1. Предельная температура фильтруемости, °C, не выше	5	0	Минус 5	Минус 10	Минус 15	Минус 20

Зимнее топливо должно соответствовать требованиям, указанным в таблице 2 (показатели 4, 5, 7- 13, 16) и таблице 3.

Таблица 3 - Требования к зимнему топливу (классы 0, 1, 2, 3)

Наименование показателя	Значение для класса			
	0	1	2	3
1. Предельная температура фильтруемости, °С, не выше	Минус 20	Минус 26	Минус 32	Минус 38
2. Температура помутнения, °С, не выше	Минус 10	Минус 16	Минус 22	Минус 28
3. Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	800,0-845,0	800,0-845,0	800,0-840,0	800,0-840,0
4. Кинематическая вязкость при 40°С, мм <sup>2</sup> /с	1,500-4,000	1,500-4,000	1,500-4,000	1,400-4,000
5. Цетановое число, не менее	49,0	49,0	48,0	47,0
6. Цетановый индекс, не менее	46,0	46,0	46,0	43,0
7. Фракционный состав: до 180 °С перегоняется, % об., не более	10	10	10	10
до 360 °С перегоняется, % об., не менее	95	95	95	95
8. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	55	55	40	30

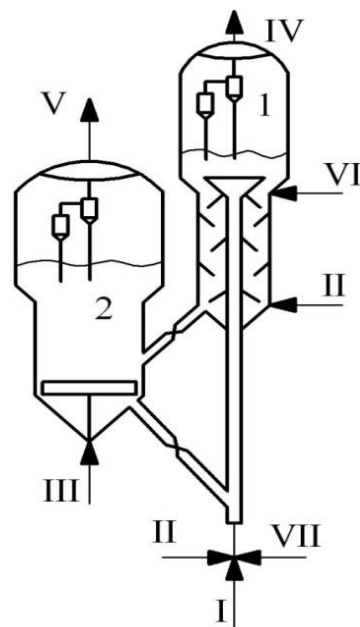
### Режим процесса

Основными параметрами процесса каталитического крекинга являются температура, давление, объемная скорость подачи сырья, кратность циркуляции катализатора, глубина превращения сырья. Каталитический крекинг на установках всех типов протекает при температуре 470-550 °С, давлении в

отстойной зоне реактора до 0,27 МПа, объемной скорости в лифт-реакторах: 80-120 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья; в системах с кипящим слоем: 1-30 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья.

Основные достоинства каталитического крекинга лифт-реакторного типа (ККФ): низкое давление процесса; простота аппаратного оформления; наличие значительных ресурсов сырья (от керосино-газойлевых фракций до гудрона); высокий выход ценных продуктов (до 90 % - высокооктановый бензин, легкий газойль КК – компонент ДТ, сжиженные газы – сырье МТБЭ, алкилирования, тяжелый газойль КК – сырье для производства технического углерода, коксов); возможность повышения производительности установки и ее комбинирование с другими процессами; удовлетворительное решение проблем безостаточной переработки углеводородного сырья и охраны окружающей среды; высокое качество продуктов по сравнению с КК; практическое отсутствие сухих газов и промежуточных продуктов уплотнения, меньше выход непредельных углеводородов, больше выход изопарафиновых и ароматических соединений и кокса, бедного водородом.

Можно выделить основные направления совершенствования КК: создание специальных термостойких и устойчивых к отравлению катализаторов с пассивирующими добавками; создание катализаторов с пониженным газо- и коксообразованием, с высокой расщепляющей способностью по отношению к большим молекулам; использование технологических приемов для снижения выхода кокса (повышение средней температуры и понижение давления в лифт-реакторе, подготовка сырья); создание высокопроизводительных двухступенчатых регенераторов, оснащенных устройствами для снятия избыточного тепла; добавление к катализатору платины для организации выжига СО; очистка дымовых газов от оксидов серы и азота с помощью добавок для их связывания в регенераторе и скрубберной очистки; создание равномерного контактирования мелких капель сырья с частицами катализатора за счет диспергирующего агента и применения ультразвуковых форсунок для ввода сырья в нижнюю часть лифт-реактора.



1 – реактор; 2 – регенератор; I – сырье; II – водяной пар; III – воздух; IV – продукты крекинга; V – дымовые газы; VI – шлам; VII – рециркулят

Рисунок 1 - Схема реакторного блока установки каталитического крекинга лифт-реакторного типа (Г-43-107)

### Пример технологического расчёта процесса каталитического крекинга вакуумного газойля Г-43-107

Исходные данные для расчета:

- производительность установки по сырью  $G_c = 1000000$  т/г;
- время работы установки  $\tau_p = 340$  дней;
- кратность циркуляции катализатора  $K_{ц} = 4,11$ ;
- условное время контакта сырья с катализатором  $\tau = 4$  с;
- количество циркулирующего газойля  $x_{цг} = 20$  %;
- температура в реакторе  $t_1 = 520$  °С;
- температура в регенераторе  $t_2 = 640$  °С;
- давление в реакторе  $P_{рк} = 0,19$  МПа;
- давление в регенераторе  $P_{рг} = 0,25$  МПа.

Таблица 1.1 – Характеристика вакуумного газойля

Показатель	Значение
Относительная плотность, $\rho_4^{20}$	0,899
Средняя молекулярная масса, кг/кмоль	353



Коксуемость, % масс.	0,064
----------------------	-------

Таблица 1.2 – Характеристика катализатора DSE-860P

Показатель	Значение
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,91
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	259
Средний эквивалентный диаметр, мкм	73
Конверсия, % масс.	75,8
Средний удельный расход катализатора, кг/т	0,25
Кажущаяся плотность катализатора ( $\gamma_k$ ), кг/м <sup>3</sup>	1350

Реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга с микросферическим катализатором типа Г-43-107 состоит из реактора и регенератора (рисунок 1), причем в отличие от установок каталитического крекинга с движущимся или псевдоожиженным слоем катализатора в регенераторе установки данного типа нет системы отвода тепла, т. е. процесс крекинга, протекающий в данных аппаратах, относится к числу теплоуравновешенных. Поэтому расчеты, за исключением материального баланса реактора, начинаем с регенератора [2].

### Материальный баланс реактора

Материальный баланс реактора рассчитывается исходя из глубины превращения и качества сырья. Для данного процесса и выбранного катализатора глубина превращения сырья  $x = 75,8 \%$  [4]. Тогда по графику [5] определяется выход бензина  $v_6 = 56 \%$ . Рассчитывается выход фракции стабильного бензина для перерабатываемого сырья:

$$x_6 = a \cdot \frac{\rho_{46}^{20} \cdot v_6}{\rho_{4c}^{20}}, \quad (1.1)$$

где  $a$  – поправка, учитывающая активность катализатора,  $a = 1,14$  [4];  $\rho_{46}^{20}, \rho_{4c}^{20}$  – соответственно относительные плотности бензина и сырья.

$$x_6 = 1,14 \cdot \frac{0,745 \cdot 56}{0,899} = 52,9 \%$$

Выход бутан-бутиленовой фракции [8]

$$x_{ББФ} = 0,2 \cdot x_6; \quad (1.2)$$

$$x_{\text{ББФ}} = 0,2 \cdot 52,9 = 10,58 \%$$

Выход суммы сухого газа и пропан-пропиленовой фракции [8]

$$x_{\text{сг+ППФ}} = 0,16 \cdot x - 2,2; \quad (1.3)$$

$$x_{\text{сг+ППФ}} = 0,16 \cdot 75,8 - 2,2 = 9,93 \%$$

Принимается выход сухого газа  $x_{\text{сг}} = 3,5 \%$  [9], тогда выход ППФ

$$x_{\text{ППФ}} = 9,93 - 3,5 = 6,43 \%$$

Также по [9] принимается выход кокса и количество потерь

$$x_{\text{к}} = 4,5 \%, \quad x_{\text{п}} = 0,5 \%$$

Выход каталитического газойля определяется по разности

$$x_{\text{Г}} = 100 - (x_{\text{сг}} + x_{\text{ППФ}} + x_{\text{ББФ}} + x_{\text{б}} + x_{\text{к}} + x_{\text{п}}); \quad (1.4)$$

$$x_{\text{Г}} = 100 - (3,5 + 6,43 + 10,58 + 52,9 + 4,5 + 0,5) = 21,59 \%$$

По [4] выход тяжелого газойля  $x_{\text{тг}} = 6 \%$ .

По рассчитанным данным составляется материальный баланс реактора (таблица 1.3), также пересчитываются количества всех потоков в кг/ч по формуле

$$G_i (\text{кг/ч}) = \frac{G_i (\text{т/г}) \cdot 1000}{\tau_p \cdot 24}. \quad (1.5)$$

## Расчет процесса сжигания кокса при регенерации катализатора [2]

Суть данного расчета сводится к определению общей массы и объема воздуха, который требуется непрерывно подавать в регенератор для выжигания отлагающегося на катализаторе кокса. Эти данные нужны для тепловых и гидродинамических расчетов, а также для расчета размеров регенератора.

Принимается элементный состав кокса, отлагающегося на катализаторе: С – 90 %, Н – 5 %, S – 5 % [2].

Полноту сгорания кокса характеризует отношение содержания диоксида углерода к содержанию оксида углерода. Так как в состав выбранного катализатора крекинга DSE-860P входит промотор дожига оксида углерода, то отношение  $CO_2/CO$  принимается равным 20 [9].

Величина коэффициента избытка воздуха принимается  $\alpha = 1,25$ .

Таблица 3 – Материальный баланс реактора

Продукт	Количество		Состав	
	т/г	кг/ч	% масс. на сырье	% масс. на загрузку реактора
Взято:				
Вакуумный газойль	1000000	122549	100,00	83,33
Рециркулирующий каталитический газойль	200000	24509,8	20,00	16,67
Итого:	1200000	147058,8	120,00	100,00
Получено:				
Сухой газ	35000	4289,21	3,50	2,92
ППФ	64280	7877,451	6,43	5,36
ББФ	105808,23	12966,7	10,58	8,82
Бензин С5 - 180 °С	529041,15	64833,48	52,90	44,09
Легкий газойль 180 - 350 °С	155870,61	19101,79	15,59	12,99
Тяжелый газойль > 350 °С	60000	7352,94	6,00	5,00
Кокс	45000	5514,70	4,50	3,75
Потери	5000	612,7451	0,50	0,42
Циркулирующий каталитический газойль	200000	24509,8	20,00	16,67
Итого:	1200000	147058,8	120,00	100,00

### Определяется массовый состав углерода, сгорающего до CO и CO<sub>2</sub>.

Так как мольные и объемные компоненты в газовой фазе равны, а из 1 моль C образуется 1 моль CO или CO<sub>2</sub>, то выбранное ранее соотношение CO<sub>2</sub>/CO = 20 остается справедливым и для массового состава газов. Тогда на 1 атом углерода, сгорающего до CO, будет приходиться 1 атом углерода, сгорающего до CO<sub>2</sub>. Исходя из этого, определяются массовые доли компонентов кокса, сгорающих до соответствующих оксидов. Результаты расчетов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты расчета элементного состава кокса

Компонент	Образующийся оксид	Массовая доля в коксе	Расход O <sub>2</sub> , кг/кг
C	CO	0,043	0,057
C	CO <sub>2</sub>	0,857	2,286
S	SO <sub>2</sub>	0,050	0,050
H	H <sub>2</sub> O	0,050	0,400
Сумма		1,000	2,793

Определяется удельный расход кислорода, необходимый для сжигания кокса, согласно стехиометрическим уравнениям



Рассчитанные значения также заносятся в таблицу 1.4. Определяется теоретическое количество воздуха, необходимое для выжигания кокса:

$$g_{\text{воз}}^{\text{теор}} = \frac{g_{O_2}^{\text{теор}}}{0,21};\tag{1.7}$$

$$g_{\text{воз}}^{\text{теор}} = \frac{2,79}{0,21} = 13,3 \text{ кг / кг.}$$

Практический удельный расход воздуха (объем при нормальных условиях (н.у.))

$$g_{\text{воз}} = \alpha \cdot g_{\text{воз}}^{\text{теор}};\tag{1.8}$$

$$g_{\text{воз}} = 1,25 \cdot 13,3 = 16,62 \text{ кг / кг;}$$

$$V_{\text{воз}} = \frac{g_{\text{воз}}}{M} \cdot 22,4; \quad (1.9)$$

$$V_{\text{воз}} = \frac{16,62}{29} \cdot 22,4 = 12,84 \text{ м}^3 / \text{кг}.$$

Для определения общего количество воздуха, направляемого в регенератор, нужно найти количество выжигаемого кокса. Для этого рассчитывается количество циркулирующего в системе катализатора

$$G_{\text{кат}} = G_{\text{с}} \cdot K_{\text{ц}}; \quad (1.10)$$

$$G_{\text{кат}} = 122549 \cdot 4,11 = 503629,7 \text{ кг / ч}.$$

Тогда количество кокса, который остался на регенерированном катализаторе,

$$G'_{\text{к}} = x_{\text{к}}^{\circ} \cdot G_{\text{кат}}, \quad (1.11)$$

где  $x_{\text{к}}^{\circ}$  – остаточное содержание кокса на регенерированном катализаторе, принимается  $x_{\text{к}}^{\circ} = 0,04 \%$  [9].

$$G'_{\text{к}} = 0,004 \cdot 503629,7 = 201,45 \text{ кг / ч}.$$

Отсюда количество выжигаемого в регенераторе кокса

$$G''_{\text{к}} = G_{\text{к}} - G'_{\text{к}}; \quad (1.12)$$

$$G''_{\text{к}} = 5514,71 - 201,45 = 5313,25 \text{ кг / ч}.$$

Общее количество воздуха, подаваемого в регенератор,

$$G_{\text{воз}} = G''_{\text{к}} \cdot g_{\text{воз}}; \quad (1.13)$$

$$G_{\text{воз}} = 5313,25 \cdot 16,62 = 88328,33 \text{ кг / ч};$$

$$V_{\text{воз}} = G''_{\text{к}} \cdot v_{\text{воз}}; \quad (1.14)$$

$$V_{\text{воз}} = 5313,25 \cdot 12,84 = 68226,02 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Общая масса дымовых газов на 1 кг кокса

$$g_{\text{дг}} = g_{\text{воз}} + g_{\text{к}}; \quad (1.15)$$

$$g_{\text{дг}} = 16,62 + 1 = 17,62 \text{ кг / кг}.$$

Аналогично рассчитывается количество образовавшихся оксидов углерода, серы и водорода. Число молей компонентов дымовых газов определяется по формуле

$$N_i = \frac{g_i}{M_i}. \quad (1.16)$$

Рассчитанные мольные и массовые доли компонентов дымовых газов представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты расчета состава дымовых газов

Продукт	Масса, кг/кг	$M_i$ , г/моль	$N_i$ , моль	$x_i$ масс.	$x_i$ мольн.
CO	0,100	28	0,004	0,006	0,006
CO <sub>2</sub>	3,143	44	0,071	0,178	0,121
SO <sub>2</sub>	0,100	64	0,002	0,006	0,003
H <sub>2</sub> O	0,450	18	0,025	0,026	0,042
O <sub>2</sub> (изб.)	0,698	32	0,022	0,040	0,037
N <sub>2</sub>	13,133	28	0,469	0,745	0,792
Сумма	17,624		0,592	1,000	1,000

Объем влажных дымовых газов при н.у.

$$v_{\text{дг}} = \sum N_i \cdot 22,4; \quad (1.17)$$

$$v_{\text{дг}} = 0,592 \cdot 22,4 = 13,27 \text{ м}^3 / \text{кг}.$$

Средняя молекулярная масса влажных дымовых газов

$$M_{\text{ср}} = \frac{g_{\text{дг}}}{\sum N_i}; \quad (1.18)$$

$$M_{\text{ср}} = \frac{17,62}{0,592} = 29,75 \text{ кг/кмоль}.$$

Средняя плотность влажных дымовых газов при н.у.

$$\gamma_{\text{дг}} = \frac{g_{\text{дг}}}{v_{\text{дг}}}; \quad (1.19)$$

$$\gamma_{\text{дг}} = \frac{17,62}{13,27} = 1,33 \text{ кг/м}^3.$$

Таким образом, при регенерации катализатора на каждый килограмм сгорающего кокса будет получаться 17,62 кг или 13,27 м<sup>3</sup> (н.у.) влажных дымовых газов со средней молекулярной массой 29,75 кг/кмоль и плотностью 1,33 кг/м<sup>3</sup>.

По формулам (1.14) и (1.15) аналогично общему количеству воздуха определяем общее количество дымовых газов:

$$G_{\text{дг}} = 5313,25 \cdot 17,62 = 93641,58 \text{ кг / ч};$$

$$V_{\text{дг}} = 5313,25 \cdot 13,27 = 70508,01 \text{ м}^3 / \text{ч}.$$

Выполняется проверка:

$$G_{\text{дг}} = G_{\text{воз}} + G''_{\text{к}}; \quad (1.20)$$

$$G_{\text{дг}} = 88328,33 + 5313,25 = 93641,58 \text{ кг / ч}.$$

Таким образом, общие количества воздуха, подаваемого в регенератор, и образовавшихся дымовых газов найдены верно.

### Тепловой баланс регенератора

В регенераторе установки Г-43-107 избыток тепла от сгорания кокса аккумулируется и отводится в реактор самим циркулирующим катализатором. Поэтому смысл расчета теплового баланса для данного аппарата будет заключаться в определении количества катализатора, которое должно циркулировать в системе.

Уравнение теплового баланса регенератора:

$$Q'_{\text{кат}} + Q'_{\text{к}} + Q_{\text{воз}} + Q_{\text{р}}^{\text{н}} = Q''_{\text{кат}} + Q''_{\text{к}} + Q_{\text{дг}} + Q_{\text{п}}, \quad (1.21)$$

где  $Q'_{\text{кат}}, Q''_{\text{кат}}$  – тепло, соответственно вносимое и отводимое катализатором;  $Q'_{\text{к}}, Q''_{\text{к}}$  – тепло, соответственно вносимое и отводимое коксом;  $Q_{\text{воз}}$  – тепло, вносимое воздухом;  $Q_{\text{р}}^{\text{н}}$  – теплота сгорания кокса;  $Q_{\text{дг}}$  – тепло, отводимое дымовыми газами;  $Q_{\text{п}}$  – потери тепла.

Количество тепла, переносимого  $i$ -м потоком, определяем по формуле

$$Q_i = G_i \cdot c_i \cdot t_i, \quad (1.22)$$

где  $c_i$  – теплоемкость вещества;  $t_i$  – температура потока.

По справочным данным теплоемкости катализатора, кокса и воздуха при температурах их потоков:  $c_{\text{кат}} = 1,15 \text{ кДж / (кг} \cdot \text{К)}$  [5],  $c_{\text{к}} = 2,5 \text{ кДж / (кг} \cdot \text{К)}$  [2],  $c_{\text{воз}} = 1,01 \text{ кДж / (кг} \cdot \text{К)}$  [12].

Теплоемкость дымовых газов рассчитывают по правилу аддитивности, используя теплоемкости компонентов [10] дымовых газов и их массовый состав.

Результаты расчета представлены в таблице 6. Таким образом, теплоемкость дымовых газов равна  $c_{дг} = 1,18 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ .

Таблица 6 – Результаты расчета теплоемкости дымовых газов

Компонент	$c_i, \text{кДж/кг}$	$c_i \cdot x_i$
CO	1,166	0,0066
CO <sub>2</sub>	1,200	0,2139
SO <sub>2</sub>	0,828	0,0046
H <sub>2</sub> O	2,228	0,0568
O <sub>2</sub> (изб.)	1,076	0,0426
N <sub>2</sub>	1,148	0,8554
Сумма		1,1802

Низшая теплота сгорания кокса рассчитывается по формуле Менделеева с поправкой на количество углерода, сгорающего до соответствующих оксидов:

$$q_p^H = (339 \cdot \text{CO}_2 + 105 \cdot \text{CO}) \cdot C + 1030 \cdot H - 109 \cdot (O - S) - 25 \cdot W, \quad (1.23)$$

где C, H, O, S, W – содержание в коксе соответствующих элементов и воды.

$$q_p^H = (339 \cdot 0,857 + 105 \cdot 0,043) \cdot 90 + 1030 \cdot 5 - 109 \cdot (0 - 5) - 25 \cdot 0 = 32251,43 \text{ кДж} / \text{кг}.$$

Теплота сгорания кокса равна

$$Q_p^H = q_p^H \cdot G''_k; \quad (1.24)$$

$$Q_p^H = 32251,43 \cdot 5313,25 = 171360031,9 \text{ кДж} / \text{ч}.$$

Количество потерь тепла находится по формуле

$$Q_{п} = 0,15 \cdot Q_p^H; \quad (1.25)$$

$$Q_{п} = 0,15 \cdot 171360031,9 = 25704004,79 \text{ кДж} / \text{ч}.$$

Расчеты теплового баланса регенератора по формуле (1.22) представлены в таблице 1.7. Подставляя полученные значения в уравнение теплового баланса, получим

$$888,95 \cdot G_{кат} + 201067506,2 = 1049,95 \cdot G_{кат} + 122962707,76.$$



Таблица 7 – Тепловой баланс регенератора

Поток	Количество, кг/ч	$c_i$ , кДж/(кг·К)	$t$ , °С	Энтальпия, кДж/кг	Количество тепла, кДж/ч
Приход:					
Катализатор	503629,70	1,15	500	888,95	447701623,70
Кокс	5514,71	2,50	500	1932,50	10657169,12
Воздух	88328,33	1,01	20	295,93	26139002,61
Теплота сгорания кокса	-	-	-	-	171360031,91
Итого:					655857827,34
Расход:					
Катализатор	503629,70	1,15	640	1049,95	528786005,74
Кокс	201,45	2,50	640	2282,50	459813,92
Дымовые газы	93641,58	1,18	640	1077,60	100908002,89
Потери	-	-	-	-	25704004,79
Итого:					655857827,34

Отсюда определяется количество циркулирующего в системе катализатора

$$G_{\text{кат}} = \frac{201067506,2 - 122962707,76}{1049,95 - 888,95} = 503629,7 \text{ кг/ч.}$$

По формуле (1.10) определяется кратность циркуляции катализатора

$$K_{\text{ц}} = \frac{503629,7}{122549} = 4,11.$$

Так как полученное значение совпадает с заданным, расчеты выполнены верно.

### Материальный баланс регенератора

Используя данные предыдущих расчетов, составляем материальный баланс регенератора (таблица 8).

Таблица 8 – Материальный баланс регенератора

Поток	Количество, кг/ч	% масс. на загрузку регенератора
Приход:		
Катализатор	503629,70	84,29
Кокс	5514,71	0,92
Воздух	88328,33	14,78
Итого:	597472,74	100,00
Расход:		
Катализатор	503629,70	84,29
Кокс	201,45	0,03
Дымовые газы	93641,58	15,67
Итого:	597472,74	100,00

## Тепловой баланс реактора [2]

Уравнение теплового баланса реактора:

$$Q_c + Q'_{\text{кат}} = Q_{\text{пр}} + Q''_{\text{кат}} + Q_{\text{эр}} + Q_{\text{п}}, \quad (1.26)$$

где  $Q_c$  – тепло, поступающее с сырьем;  $Q'_{\text{кат}}$ ,  $Q''_{\text{кат}}$  – тепловые потоки, переносимые катализатором;  $Q_{\text{пр}}$  – количество тепла, отходящее с продуктами;  $Q_{\text{эр}}$  – тепловой эффект реакций крекинга;  $Q_{\text{п}}$  – тепло, теряемое в окружающую среду.

Так как количество тепла, вносимое коксом на регенерированном катализаторе, мало, то в расчетах его можно не учитывать. Также не учитывается разница в теплосодержании водяного пара вследствие незначительной разницы в температурах на входе и выходе из реактора.

Тепловой эффект реакций крекинга рассчитывается по формуле

$$Q_{\text{эр}} = q_{\text{эр}} \cdot (G_{\text{сг}} + G_{\text{ШПФ}} + G_{\text{ББФ}} + G_{\text{б}} + G_{\text{к}}), \quad (1.27)$$

где  $q_{\text{эр}}$  – тепловой эффект реакций крекинга на 1 кг продуктов реакций, принимается  $q_{\text{эр}} = 200$  кДж/кг.

$$Q_{\text{эр}} = 200 \cdot (4289,22 + 7877,45 + 12966,7 + 64833,5 + 5514,71) = 19096308,53 \text{ кДж / ч.}$$

Потери тепла в окружающую среду:

$$Q_{\text{п}} = 0,005 \cdot Q'_{\text{кат}}; \quad (1.28)$$

$$Q_{\text{п}} = 0,005 \cdot 528786005,74 = 2643930,03 \text{ кДж / ч.}$$

Количество тепла, отводимое потоком  $i$ -го парообразного продукта крекинга, определяется по формуле

$$Q_i = G_i \cdot h_i, \quad (1.29)$$

где  $h_i$  – энтальпия паров  $i$ -го потока. Она равна [13]

$$h = (210 + 0,457 \cdot t + 0,000584 \cdot t^2) \cdot (4,013 - \rho_4^{20}) - 309. \quad (1.30)$$

где  $\rho_4^{20}$  – относительная плотность вещества;  $t$  – температура потока.

По правилу аддитивности и по справочным данным относительной плотности продуктов реакции [10] рассчитывается величина энтальпии для указанных потоков, а затем – количество тепла, переносимое этими потоками. Результаты расчетов представлены в таблицах 1.9-1.11.

Таблица 9 – Результаты расчетов энтальпии сухого газа

Компонент	$\rho_4^{20}$	Энтальпия, кДж/кг	x, % масс.	h·x
Метан	0,162	1941,91	33,3	646,66
Этан	0,212	1912,68	33,3	636,92
Этилен	0,22	1908,00	33,4	637,27
Сумма			100	1920,85

Таблица 10 – Результаты расчетов энтальпии ППФ

Компонент	$\rho_4^{20}$	Энтальпия, кДж/кг	x, % масс.	h·x
Пропан	0,225	1905,08	29,25	557,24
Пропилен	0,233	1900,41	70,75	1344,54
Сумма			100	1901,78

Таблица 11 – Результаты расчетов энтальпии ББФ

Компонент	$\rho_4^{20}$	Энтальпия, кДж/кг	x, % масс.	h·x
Бутан	0,5789	1698,23	20	339,65
Изобутан	0,5573	1710,85	20	342,17
Бутилен-1	0,5945	1689,11	20	337,82
Бутен-2	0,6315	1667,48	20	333,50
Изобутилен	0,5942	1689,28	20	337,86
Сумма			100	1691,00

Количество тепла, переносимое продуктами реакций крекинга:

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{сг}} + Q_{\text{ППФ}} + Q_{\text{ББФ}} + Q_{\text{б}} + Q_{\text{лг}} + Q_{\text{тг}} + Q''_{\text{к}}; \quad (1.31)$$

$$Q_{\text{пр}} = (8,24 + 15 + 21,93 + 103,81 + 28,74 + 10,68 + 10,66) \cdot 10^6 = 199031496,12 \text{ кДж / ч.}$$

Количество тепла, которое должно поступать с сырьем:

$$Q_{\text{с}} = Q_{\text{пр}} + Q_{\text{эр}} + Q_{\text{п}} + Q''_{\text{кат}} - Q'_{\text{кат}}; \quad (1.32)$$

$$Q_{\text{с}} = (199,03 + 19,1 + 2,64 + 447,7 - 528,79) \cdot 10^6 = 139687352,64 \text{ кДж / ч.}$$

По вычисленному значению энтальпии сырья определяется температура на входе в узел смешения с катализатором. Данный расчет выполняют методом двойного подбора, используя формулу [13]

$$q_L = Q \cdot e + q \cdot (1 - e), \quad (1.33)$$

где Q и q – соответственно энтальпия паров и неиспарившейся жидкости; e – массовая доля отгона.

Рассчитанная данным методом энтальпия будет равна ранее вычисленной при следующих значениях параметров:  $\epsilon = 0,85$ ,  $t = 388$  °С.

Таблица 12 – Тепловой баланс реактора

Поток	Количество, кг/ч	t, °С	Энтальпия, кДж/кг	Количество тепла, кДж/ч
Приход:				
Сырье	122549,02	388	1139,85	139687352,64
Катализатор	503629,70	640	1049,95	528786005,74
Итого:				668473358,38
Расход:				
Сухой газ	4289,22	500	1920,85	8238959,86
ППФ	7877,45	500	1901,78	14981160,84
ББФ	12966,70	500	1691,00	21926620,86
Бензин	64833,48	500	1601,15	103807859,33
Легкий газойль	19101,79	500	1504,70	28742531,26
Тяжелый газойль	7352,94	500	1452,10	10677194,85
Кокс	5514,71	500	1932,50	10657169,12
Катализатор	503629,70	500	888,95	447701623,70
Тепловой эффект реакций	-	-	-	19096308,53
Тепловые потери	-	-	-	2643930,03
Итого:				668473358,38

Методом подбора определяется температура в зоне смешения сырья с катализатором:

$$h_x = K_{ц} \cdot c_{кат} \cdot (t_1 - t_x) + h_c; \quad (1.34)$$

$$h_x = 4,11 \cdot 1,15 \cdot (640 - 536,14) + 1139,85 = 1630,68 \text{ кДж / кг};$$

$$h'_x = (210 + 0,457 \cdot 536,14 + 0,000584 \cdot 536,14^2) \cdot (4,013 - 0,899) - 309 = \\ = 1630,68 \text{ кДж / кг}.$$

Таким образом, температура в зоне смешения равна 536,14 °С [1].

Средняя температура в зоне реакции

$$t_{cp} = \frac{t_{зс} + t_{пр}}{2}; \quad (1.35)$$

$$t_{cp} = \frac{536,14 + 500}{2} = 518,07 \text{ °С}.$$

## **Заключение (Conclusion)**

В работе вы рассчитали и спроектировали процесс каталитического крекинга. Определили выход продуктов крекинга широкой масляной фракции при 500°C. Так же рассчитали тепловые материальные балансы каталитического крекинга используя начальные данные и используя литературу в качестве методической книги.

## **Библиография (Bibliography)**

1. Солодова Н.Л. Каталитический крекинг нефтяного сырья : учебное пособие / Солодова Н.Л., Терентьева Н.А.. — Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2015. — 143 с. — ISBN 978-5-7882-1651-5. — Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/62177.html>
2. Задегбейджи Р. Каталитический крекинг в псевдооживленном слое катализатора: справочник по эксплуатации, проектированию и оптимизации установок ККФ: пер. с англ. – СПб.: Профессия, 2014. – 384 с.
3. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти: в 2 ч. – Ч. 2. Деструктивные процессы. – М.: Химия, 2015. – 400 с.
4. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
5. Рудин М.Г., Сомов В.Е., Фомин А.С / Карманный справочник нефтепереработчика. 2-е изд., перераб. – Москва: ЦНИИТЭнефтехим. – 2004. – С.336.
6. Хаджиев С.В. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / под ред. Хаджиева С.Н. – М.: Химия. – 1982. – С.280.
7. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию : учебное пособие / под ред. Ю. И. Дытнерского. — Изд. стер. — Москва: Альянс. – 2015. — С.493.