

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**Ташкентский Государственный технический университет
им. А.Р. Беруни**

На правах рукописи

Бердиев Бекзод Давронович

**«Улучшение качества сырья каталитического крекинга методом
экстракции тяжелых остатков»**

Диссертация

На соискание степени магистра по специальности: 5А522504
«Переработка нефти и газа и ее химическая технология»

Работа рассмотрена и
рекомендована к защите

Научный руководитель
проф. Туробжонов С.М.

Зав. кафедрой: «ТПНГ»:

доц. Бозоров О.Н.

«___» _____ 2012 г.

Ташкент 2012 г.

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

им. А.Р. БЕРУНИ

ФАКУЛЬТЕТ НЕФТИ И ГАЗА

Кафедра: «Технология переработка нефти и газа»

Специальность: 5А522504 «Переработка нефти и газа и его химической
технология»

группа 49М-10 «ТПНГ»

«Утверждаю»

Заведующий кафедрой

доц. Бозоров О.Н.

«___»_____2012 год

Задание на диссертационную работу

студента магистратуры

Бердиев Бекзод Давроновича

1. Тема диссертации «Улучшение качества сырья каталитического крекинга методом экстракции тяжелых остатков.» одобрено на заседании кафедры. «ТПНГ» “20” января 2011г.

2. Срок выполнения диссертационной работы 06.06.2012 г.

3. Сведения для выполнения диссертационной работы. – Периодическая литература по процессам каталитического крекинга.

4. Содержание расчетно-пояснительной записки диссертационной работы (перечень рассмотренных вопросов)

Введение

Литературный обзор

Технологическая часть

Проектно-аналитическая и экспериментальная часть

Заключение и список использованной литературы.

5. Перечень графической части диссертационной работы (наименование чертежей указывается конкретно)

1 лист – Технологическая схема установки

2 лист – Зависимость выходов продуктов крекинга от температуры

3 лист – Влияние плотности сырья на октановое число бензина КК.

4 лист – Таблица. Выход и качественные показатели газообразных продуктов

5 лист - Выход и качество легкого газойля и кубового остатка

6 лист - Схема деасфальтизации гудрона

7 лист - Таблица. Выход и качество продуктов деасфальтизации гудрона

6. Консультанты по диссертационной работе

№ пп	Тема раздела	Консультант	Дата	
			Задание выдано	Задание выполнено
1.	Литературный обзор, состояние вопроса	проф. Туробжонов С.М.	22.11.2010	
2.	Методика исследования	доц. Абидов Б.	11.01.2011	
3.	Методика обработки опытных данных	доц. Абидов Б.	1.04.2012	

7. Выполнение диссертационной работы и представление к защите

№ пп	Содержание диссертационной работы	Срок выполнения (дата)	Отметка о проверке
1.	Литературный обзор	15.10.2010	
2.	Проведение аналитических исследований по применению процесса каталитического крекинга газойля и деасфальтизации гудрона	2.01.2012	
3.	Обработка полученных данных исследований, заключение	10.06.2012	
4.	Оформление диссертационной работы и иллюстрационных материалов	20.06.2012	

Научный руководитель проф. Туробжонов С.М.

(подпись)

Задание получил

Бердиев Б.Д.

(подпись)

Оглавление

стр.

Введение	
1. Литературный обзор.....	
1.1. Основные представления о катализе и свойствах катализаторов	
1.2. Катализаторы и механизм каталитического крекинга	
1.3. Сырье, параметры и продукты каталитического крекинга.....	
1.3.1. Сырье	
1.3.2. Параметры процесса	
1.3.3. Технологический режим и материальный баланс процесса.....	
1.3.4. Катализаторы крекинга	
1.3.5. Каталитический крекинг процесса MSCC	
2. Проектно – аналитическая и исследовательская часть.....	
2.1. Строение и состав катализаторов крекинга.....	
2.2. Установка каталитического крекинга с шариковым катализатором....	
2.3. Функциональная схема.....	
2.4. Контроль и регулирование процесса	
III. глава Экспериментальная часть	
3.1. Улучшение качества каталитического крекинга методом экстракции тяжелые остатков	
IV. Выводы	
V. Список использованной литературы.	

Введение

Под влиянием высоких температур связи между атомами и молекулами углеводородов нефти ослабевают, они могут разрываться, и тогда образуются новые соединения. В каждом гомологическом ряду более легкие, низкокипящие углеводороды расцепляются труднее, чем высококипящие. Наряду с расцеплением и образованием более легких углеводородов происходят и другие превращения, в том числе уплотнение с получением более крупных молекул. Процессы, в которых более тяжелые фракции первичной перегонки нефти подвергаются разложению под влиянием повышенных температур, называются термическими.

Каталитический крекинг по сравнению с термическим характеризуется меньшим выходом метана, этана и олефинов, большим выходом углеводородов C_3 и C_4 , а также бензинов с повышенным содержанием ароматических и изопарафиновых углеводорода.

Важнейшим показателем работы установок каталитического крекинга является глубина превращения сырья, показывающаяся, какое количество сырья превратилось в бензин, газ и кокс. Кроме целевого продукта бензина на установках каталитического крекинга получают каталитические газойли – легкие, выкипающие до $350^{\circ}C$ и тяжелые – с началом кипения выше $350^{\circ}C$.

Кубовый продукт (тяжелый газойель, крекинг остаток выкипает при температуре выше $350^{\circ}C$). Высокое содержание полициклических, ароматических углеводородов в нем могут сделать их источником получения индивидуальных твердых аренов, а также сырья для производства технического углерода).

Применение метода экстракции тяжелых остатков в сверхкритических условиях предназначенного для получения деасфальтированного продукта, нефтяных смол и пеков от отбензиненной нефти, вакуумных остатков и окисленных битумов является актуальной задачей.

1. Литературный обзор

Нефть - это жидкий горючий минерал, распространенный в осадочной оболочке Земли. По составу нефть представляет собой сложную смесь углеводородов (алканов, циклоалканов, аренов) и соединений, содержащих помимо углерода и водорода гетероатомы - кислород, серу и азот.

По внешнему виду нефть - маслянистая жидкость, флуоресцирующая на свету. Цвет нефти зависит от содержания и строения содержащихся в ней смолистых веществ; известны темные (бурые, почти черные), светлые и даже бесцветные нефти. Нефть легче воды и почти нерастворима в ней. Вязкость нефти определяется ее составом, но во всех случаях она значительно выше, чем у воды.

Нефть представляет собой горючий материал, ее теплота сгорания выше, чем у твердых горючих полезных ископаемых (угля, сланца, торфа), и составляет около 42 МДж/кг. В отличие от твердых горючих ископаемых нефть содержит мало золы.

Сырая нефть впервые в значительных количествах была добыта в 1880 г. С тех пор ее добыча росла экспоненциально и сейчас в мировом масштабе ежегодно составляет $3,2 \cdot 10^9$ м³. Сырая нефть является смесью химических веществ, содержащей сотни компонентов. Основную массу нефти составляют углеводороды - алканы, циклоалканы, арены. Содержание в нефтях алканов (предельных углеводородов) может составлять 50 - 70%, Циклоалканы могут составлять 30 - 60% общего состава сырой нефти, большинство из них является моноциклическими. Наиболее часто можно обнаружить циклопентан и циклогексан. Непредельные углеводороды (алкены), как правило, в нефти отсутствуют. Арены (ароматические углеводороды) составляют меньшую долю от общего состава по сравнению с алканами и циклоалканами. В легкокипящих фракциях нефти преобладают простейший ароматический углеводород бензол и его производные.

В основу классификации нефтей положено преимущественное содержание какого-либо одного или нескольких классов углеводородов, причем количество основного компонента, определяющего название нефти, должно составлять не менее 50%. Так, различают нефти парафиновые, нафтеновые, парафино-нафтеновые, парафино-нафтено-ароматические, ароматические.

Помимо углеводородов в составе органической части нефти находятся смолистые и асфальтовые вещества, представляющие собой высокомолекулярные соединения углерода, водорода, серы и кислорода, сернистые соединения, нафтеновые кислоты, фенолы, азотистые соединения типа пиридина, хинолина, различные амины и др. Все эти вещества являются нежелательными примесями нефти. Для очистки от них требуется сооружение специальных установок. Сернистые соединения, вызывающие коррозию аппаратуры, наиболее вредны как при переработке нефти, так и при использовании нефтепродуктов. По содержанию серы нефти классифицируют на малосернистые, содержащие от 0,1 до 0,5% серы; сернистые - до 2,5 - 3% серы; высокосернистые - до 5% серы.

К минеральным примесям нефти относят воду, присутствующую, как правило, в двух видах - легко отделяемую от нефти при отстаивании и в виде стойких эмульсий. Вода содержит растворенные в ней минеральные соли - NaCl, CaCl₂, MgCl₂ и др. Зола составляет в нефти сотые и тысячные доли процента. Кроме того, нефть содержит механические примеси - твердые частицы песка и глины.

Фракционный состав нефти определяется фракционной перегонкой, при которой нефть разделяется на фракции по температурам кипения. По плотности фракций, кипящих при одинаковой температуре, нефть классифицируют на легкую и тяжелую. Фракционный состав нефти предопределяет пути ее промышленной переработки.

В среднем обычно относительная плотность бензина составляет 0,750, керосина - 0,800, дизельного топлива - 0,85, мазута - 0,95, масел - 0,880 - 0,930. При одинаковых пределах выкипания большую плотность имеют те нефтепродукты, которые содержат больше аренов.

Плотность жидких нефтепродуктов зависит от температуры и понижается при их нагреве. Для переработки и использования нефти и нефтепродуктов большое значение имеют следующие свойства: температуры застывания, вспышки, воспламенения и самовоспламенения, взрывоопасность.

Важнейшие нефтепродукты

Из нефти в процессе переработки получают топливо (жидкое и газообразное), смазочные масла и консистентные смазки, растворители, индивидуальные углеводороды - этилен, пропилен, метан, ацетилен, бензол, толуол, ксилол и др., твердые и полутвердые смеси углеводородов (парафин, вазелин, церезин), нефтяные битумы и пеки, технический углерод (сажу), нефтяные кислоты и их производные.

Жидкое топливо, получаемое нефтепереработкой, подразделяют на моторное и котельное. Моторное топливо, в свою очередь, делят на карбюраторное, реактивное и дизельное. Карбюраторное топливо включает в себя авиационные и автомобильные бензины, а также тракторное топливо - лигроины и керосины. Топливо для авиационных реактивных двигателей представляет собой фракции керосина различного состава или их смесь с бензиновыми фракциями (авиакеросины). Дизельное топливо включает в себя газойли, соляровые фракции, применяемые в поршневых двигателях внутреннего сгорания с зажиганием от сжатия. Котельное топливо сжигается в топках тепловозов, пароходов, тепловых электростанций, в промышленных печах и подразделяется на мазут топочный, топливо МП для мартеновских печей.

К газообразному топливу относят углеводородные сжиженные топливные газы, применяемые для коммунально-бытового обслуживания. Это смеси пропана и бутана в разных соотношениях.

Смазочные масла, предназначенные для обеспечения жидкостной смазки в различных машинах и механизмах, подразделяют в зависимости от применения на индустриальные, турбинные, компрессорные, трансмиссионные, изоляционные, моторные. Специальные масла предназначены не для смазки, а для применения в качестве рабочих жидкостей в тормозных смесях, в гидравлических устройствах, в пароструйных насосах, а также в трансформаторах, конденсаторах, маслонаполненных электрокабелях в качестве электроизолирующей среды. Названия этих масел отражают область их использования, например трансформаторное, конденсаторное и т. п.

Консистентные смазки представляют собой нефтяные масла, загущенные мылами, твердыми углеводородами и другими загустителями. Все смазки делят на два класса: универсальные и специальные. Смазки отличаются большим многообразием, их насчитывается свыше ста наименований.

Индивидуальные углеводороды, получаемые в результате переработки нефти и нефтяных газов, служат сырьем для производства полимеров и продуктов органического синтеза. Из них наиболее важны предельные - метан, этан, пропан, бутан и др.; непредельные - этилен, пропилен; ароматические - бензол, толуол, ксилолы. Помимо перечисленных индивидуальных углеводородов продуктами переработки нефти являются предельные углеводороды с большой молекулярной массой (C_{16} и выше) - парафины, церезины, применяемые в парфюмерной промышленности и в виде загустителей для консистентных смазок.

Нефтяные битумы, получаемые из тяжелых нефтяных остатков путем их окисления, используют для дорожного строительства, для получения кровельных материалов, для приготовления асфальтовых лаков и полиграфических красок и др.

Одним из главных продуктов переработки нефти является моторное топливо, которое включает авиационные и автомобильные бензины. Важное свойство бензина, характеризующее его способность противостоять преждевременному воспламенению в камере сгорания, - детонационная стойкость. Стук в двигателе указывает обычно на то, что произошло опережающее взрывное воспламенение и энергия израсходована бесполезно.

Детонационную характеристику бензина определяют в стандартном одноцилиндровом двигателе при переменном давлении и оценивают значением октанового числа. Октановое число - условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная процентному (по объему) содержанию изооктана (2,2,4-триметилпентана) в его смеси с н-гептаном, эквивалентной по детонационной стойкости испытываемому бензину в стандартных условиях испытания. По эмпирической шкале, введенной в 1927 г., принимают октановое число для н-гептана, который очень легко детонирует, равным нулю, а для изооктана, обладающего высокой стойкостью к детонации, равным 100. Если, например, испытываемый бензин по детонационной стойкости оказался при испытаниях эквивалентным смеси, состоящей из 80% изооктана и 20% н-гептана, то его октановое число равно 80. Со времени введения шкалы были найдены эталоны, превосходящие по детонационной стойкости изооктан, и в настоящее время октановая шкала расширена до 120.

Определение октанового числа различных углеводородов показало, что в ряду алканов октановое число повышается по мере их разветвления и понижается с возрастанием длины углеводородной цепи. Октановое число алкенов выше, чем соответствующих алканов, и повышается по мере

смещения двойной связи к центру молекул. У циклоалканов октановое число выше, чем у алканов. Наиболее высокими октановыми числами обладают ароматические углеводороды; так, например, октановое число *n*-пропилбензола равно 105, этилбензола - 104, толуола - 107.

Бензин, полученный в процессе прямой перегонки нефти, состоит в основном из алканов с октановым числом 50 - 80. Для повышения октанового числа осуществляют обработку, в результате которой углеводороды бензина изомеризуются с образованием более благоприятных структур, а также используют антидетонаторы - вещества, которые добавляют к бензинам в количестве не более 0,5% с целью значительного увеличения их детонационной стойкости.

В качестве антидетонатора впервые начали применять тетраэтилсвинец (ТЭС) $Pb(C_2H_5)_4$, промышленный выпуск которого начался в 1923 г. Применяют также и другие алкилы свинца, например тетраметилсвинец. К новым добавкам относятся карбонилы переходных металлов. Антидетонаторы, в частности ТЭС, применяют в смеси с этилбромидом, дибромэтаном, дихлорэтаном, моноклорнафталином (этиловая жидкость). Бензины с добавлением этиловой жидкости называются этилированными. Этиловая жидкость очень ядовита, и при обращении с ней и этилированными бензинами необходимо соблюдать специальные правила предосторожности.

Увеличение объема производства нефтепродуктов, расширение их ассортимента и улучшение качества—основные задачи, поставленные перед нефтеперерабатывающей промышленностью в настоящее время. Решение этих задач в условиях, когда непрерывно возрастает доля переработки сернистых и высокосернистых, а за последние годы и высокопарафинистых нефтей, потребовало изменения технологии переработки нефти. Большое значение приобрели вторичные и, особенно, каталитические процессы. Производство топлив, отвечающих современным требованиям, невозможно без применения таких процессов,

как каталитический крекинг, каталитический риформинг, гидроочистка, алкилирование и изомеризация, а в некоторых случаях—гидрокрекинг.

Каталитический крекинг представляет собой современный процесс превращения высококипящих нефтяных фракций в базовые компоненты высококачественных авиационных и автомобильных бензинов и в средние дистиллятные фракции—газойли. Промышленные процессы основаны на контактировании сырья с активным катализатором в соответствующих условиях, когда 40-50_вес.% исходного сырья без рециркуляции превращается в бензин и другие легкие продукты. В процессе крекинга на катализаторе образуются углистые отложения, резко снижающие его активность, в данном случае крекирующую способность. Для восстановления активности катализатор регенерируют. Наибольшее распространение получили установки с циркулирующим катализатором в движущемся потоке и псевдоожиженном, или кипящем, слое.

Каталитический риформинг—современный, широко применяемый процесс для производства высокооктановых бензинов из низкооктановых.

Риформинг при более низких давлениях в системе и в сочетании с экстрактивной перегонкой или экстракцией растворителями позволяет получать ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы и высшие), используемые в нефтехимической промышленности. Промышленные процессы каталитического риформинга, при которых выходы риформата достигают 73—90%, основаны на контактировании сырья с активным катализатором, обычно содержащим платину.

Для поддержания активности катализатора его периодически регенерируют; регенерацию проводят тем чаще, чем ниже давление в системе. Исключением является процесс платформинга, когда катализатор не регенерируют. Важной особенностью каталитического риформинга является то, что процесс протекает в среде водорода, который выделяется

так же, как и в реакциях риформинга; избыток водорода удаляют из системы. Этот водород намного дешевле специально получаемого, и его используют в гидрогенизационных процессах нефтепереработки.

Гидроочистка нефтяных дистиллятов является одним из наиболее распространенных процессов, особенно при переработке сернистых и высокосернистых нефтей. Основной целью гидроочистки нефтяных дистиллятов является уменьшение содержания в них сернистых, азотистых и металлоорганических соединений. При гидроочистке происходит разложение органических веществ, содержащих серу и азот. Они реагируют с водородом, циркулирующим в системе, с образованием сероводорода и аммиака, которые удаляют из системы.

Промышленные процессы основаны на контактировании нефтяных дистиллятов с активными катализаторами, в основном алюмокобальтмолибденовыми и алюмоникельмолибденовыми. Процесс протекает в условиях, при которых 95—99 вес.% исходного сырья превращается в очищенный продукт (гидрогенизат). Одновременно образуется незначительное количество бензина. Катализатор периодически регенерируют.

Алкилирование представляет собой процесс получения высококачественных компонентов авиационных и автомобильных бензинов. В основе процесса лежит взаимодействие парафиновых углеводородов с олефиновыми с образованием более высококипящего парафинового углеводорода. До недавнего времени промышленное изменение процесса ограничивалось каталитическим алкилированием изобутана бутиленами в присутствии серной или фтористоводородной кислот. В последнее время в промышленных условиях изобутан алкилируют не только бутиленами, но и этиленом, пропиленом и даже амиленами, а иногда и смесью этих олефинов.

Изомеризация — процесс превращения низкооктановых парафиновых углеводородов, преимущественно фракций С5 и С6 или их смесей, в соответствующие изопарафиновые фракции с более высоким октановым числом. На промышленных установках в соответствующих условиях можно получать до 97—99,7 объемн.% продуктов изомеризации. Изомеризация протекает в среде водорода. Катализатор периодически регенерируют:

Полимеризация—процесс превращения пропилена и бутиленов в жидкие олигомерные продукты, используемые в качестве компонентов автомобильных бензинов или сырья для нефтехимических процессов. В зависимости от сырья, катализатора и технологического режима количество продукта может изменяться в широких пределах.

1.1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КАТАЛИЗЕ И СВОЙСТВАХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Большинство химических превращений углеводородов нефти, имеющих практическое значение, осуществляется в присутствии катализаторов. Катализаторы позволяют снижать энергию активации химических реакций и тем самым значительно повышать их скорость. В самом общем виде в этом и заключается сущность и значение катализа. Проведение реакции в присутствии катализаторов позволяет также резко снижать температуру процесса. Для реакций, характеризующихся положительным тепловым эффектом (полимеризация, гидрирование, алкилирование и др.), это имеет особо важное значение, так как высокие температуры с термодинамической точки зрения для них неблагоприятны.

Любой катализатор активно взаимодействует с исходными реагентами, но его участие в процессе ограничивается только начальными стадиями превращений. В последующих стадиях он полностью регенерируется и может вновь взаимодействовать с молекулами реагирующих веществ. Этим и

объясняется, что небольшого количества катализатора достаточно для получения очень больших количеств конечного продукта реакции. Факт снижения энергии активации химической реакции за счет образования промежуточных систем с участием катализатора является несомненным. Однако характер самого взаимодействия с катализатором может быть самым разнообразным.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. При гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества образуют однородную систему, например газовые смеси или жидкие растворы. При гетерогенном катализе катализатор чаще всего находится в твердой фазе, а реагирующие вещества - в газообразном или парообразном состоянии, т. е. в другой фазе. Возможны случаи, когда реагенты и катализатор - жидкости, но не смешивающиеся между собой. В нефтеперерабатывающей промышленности наиболее распространены каталитические процессы получения топлив - каталитический крекинг, изомеризация, риформинг, алкилирование, гидрокрекинг.

Из новых процессов на применении катализаторов основано более 90%.

В последнее время для удобства рассмотрения механизма катализа принято все каталитические реакции делить на кислотно-основные и окислительно-восстановительные.

Кислотно-основными, или ионными, называются такие каталитические реакции, которые объясняются присоединением или отщеплением иона водорода (протона), а также реакции, при которых свободная пара электронов у реагирующих веществ или катализатора перемещается без разобщения электронов, образуя координационную связь в комплексном соединении.

Основаниями называются такие соединения, в молекуле которых имеется неподеленная пара электронов, способная внедряться в электронный слой кислоты. Это наиболее общая трактовка понятий кислоты и оснований. С такой точки зрения в группу кислот помимо обычных кислых веществ попадают и такие соединения, даже не содержащие водорода, как $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, BF_3 . Все эти вещества - комплексообразующие катализаторы.

К кислотно-основным каталитическим реакциям можно отнести каталитический крекинг, полимеризацию, изомеризацию, гидратацию углеводородов и ряд других превращений

Окислительно-восстановительными называются такие реакции, которые связаны с переходом электронов, т. е. протекают с разъединением электронной пары при разрыве валентной связи. К ним относятся многочисленные каталитические процессы окисления, гидрирования, дегидрирования и др.

Активность катализатора характеризует его производительность. Чем активнее катализатор, тем меньше его нужно для превращения определенного количества исходных веществ в конечные продукты за единицу времени. Активность твердого катализатора зависит главным образом от состояния его поверхности. Катализаторы обычно применяются в виде таблеток, шариков или зерен небольших размеров. Для увеличения площади поверхности часто катализатор наносят на подложку (носитель), обладающую пористой поверхностью. В качестве носителей применяют активный уголь, пемзу, кизельгур, оксид алюминия, силикагель и искусственные цеолиты различных марок. Носитель повышает активность катализатора, придает ему механическую прочность и уменьшает его расход.

Активность многих катализаторов удается повысить добавлением небольшого количества так называемых промоторов, или активаторов.

Катализатор после каждого элементарного акта реакции остается неизменным. Поэтому, казалось бы, он должен всегда работать неограниченно долго. Однако на практике срок службы катализатора всегда конечен, так как активность его со временем падает.

Спад активности катализатора (деактивация) часто называется его утомлением или старением. Причины этого явления различны. Чаще всего снижение активности катализатора наступает в результате отложения на его активных центрах продуктов реакции (кокса, смолы, парафинов и т. д.) или вследствие воздействия некоторых примесей в сырье, называемых каталитическими ядами.

Восстановление активности катализатора называется регенерацией. Способы регенерации различны. Углистые и смолистые отложения выжигают с поверхности катализатора в токе воздуха, Окисленные катализаторы восстанавливают действием водорода при определенной температуре. Катализаторы, содержащие редкие элементы (например, торий), регенерируют химическим путём. Редкий элемент извлекают из отработанного катализатора и вновь используют для приготовления свежих порций этого же катализатора.

В качестве катализаторов применяются разнообразные вещества: восстановленные металлы, оксиды, кислоты, основания, соли, сульфиды металлов, некоторые органические соединения, Подбор катализаторов, изучение условий их изготовления и применения, пути регенерации и другие вопросы, связанные с катализом, - все это в настоящее время неотъемлемая часть нефтехимической технологии.

1.2. КАТАЛИЗАТОРЫ И МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Крекинг нефтяного сырья в присутствии катализаторов, или, коротко, каталитический крекинг - в настоящее время один из основных методов производства базовых компонентов автомобильных бензинов. Применение катализатора в крекинг-процессе вносит значительные изменения как в механизм протекающих превращений углеводородов, так и в состав получаемых продуктов. Преимущества каталитического крекинга заключаются, во-первых, в том, что в результате общего ускорения процесса удается несколько снизить температуру крекинга и проводить процесс при низком давлении; во-вторых, и это главное, селективное действие катализатора ускоряет такие реакции, которые приводят к накоплению в крекинг-бензине аренов, изоалканов и изоалкенов обладающих большими октановыми числами.

Процесс проводят в паровой фазе при 450 - 525 °С под давлением не выше 0,15 МПа в присутствии алюмосиликатного катализатора.

До 70-х годов на отечественных заводах применяли аморфные природные синтетические алюмосиликаты, содержащие в среднем 10 - 25 % Al_2O_3 , 80 - 75 % SiO_2 и некоторое количество воды, а в виде примесей - оксиды железа, магния, кальция и натрия. Эти катализаторы обладают индексом активности порядка 35 - 38.

В настоящее время почти все установки каталитического крекинга переведены на работу с синтетическими кристаллическими алюмосиликатными катализаторами, содержащими в своем составе цеолиты.

Цеолитами называются природные и искусственные алюмосиликаты, обладающие чрезвычайно тонкопористой структурой. Они представляют собой водные алюмосиликаты натрия, кальция других металлов, т. е. это

соли алюмокремниевых кислот. Все цеолиты имеют кристаллическое строение с четко выраженной структурой. Их общее свойство - наличие мельчайших полостей, сообщающихся между собой через «окна» (поры). Число полостей в кристалле цеолита очень велико. Их общий объем может достигать половины всего объема кристалла. Именно благодаря этому обезвоженные цеолиты являются прекрасными адсорбентами. Но в отличие от других адсорбентов (активный уголь, силикагель, оксид алюминия и др.) размер пор у цеолитов очень мал и все поры имеют одинаковый диаметр. Для разных типов синтетических цеолитов размер пор колеблется от 0,3 да 1,3 нм. Следовательно, поры цеолита имеют молекулярные размеры, благодаря чему цеолиты обладают как бы просеивающими свойствами, т. е. могут пропускать в полости кристалла и адсорбировать молекулы только определенного размера, не превышающие диаметра пор данного цеолита. Поэтому они получили также название молекулярных сит.

Содержание самих цеолитов в цеолитсодержащих катализаторах невелико (3 - 15 %). В процессе приготовления катализатор модифицированные металлами (хромом, рением, платиной, палладием и др.) цеолиты вводят в матрицу (подкладку) неорганических оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , глины и др.).

Особенностью катализаторов каталитического крекинга является их быстрая дезактивация. Поры катализатора закоксовываются через 10 - 15 мин работы. Поэтому необходимо крекинг все время чередовать с регенерацией катализатора. Каталитические процессы с частой сменой циклов работы и регенерации получили название циклических. Регенерация заключается в выжигании кокса и смолистых отложений с поверхности катализатора воздухом при 540 - 680 °С. Для предохранения катализатора от местных перегревов воздух разбавляют инертными газами. Однако число циклов регенерации не беспредельно.

Свойство катализатора сохранять активность во время эксплуатации называется стабильностью активности. С течением времени вследствие постепенного уменьшения удельной активной поверхности катализатора и изменения его пористой структуры индекс активности катализатора падает. Это происходит в результате механического истирания частиц катализатора, спекания его и постепенного отравления активных центров металлами, содержащимися в сырье в виде сложных металлоорганических соединений типа порфириновых комплексов, а также продуктов коррозии. Частичная замена катализатора проводится периодически или непрерывно.

Катализаторы каталитического крекинга должны также обладать механической прочностью, устойчивостью к истиранию, к действию высокой температуры, водяного пара и к резким изменениям температур.

Изучение строения и свойств алюмосиликатного катализатора показало, что он обладает явно выраженной кислотностью. В наибольшей степени это относится к цеолитсодержащим катализаторам. Смеси безводных оксидов кремния и алюминия мало активны. Следовательно, катализаторами следует считать только гидратированные алюмосиликаты. Отметим, что вода удерживается в катализаторе даже при нагревании его до 700 °С.носителем активности поверхностного слоя катализатора считается соединение $(\text{HAlSiO}_4)_x$, которое может диссоциировать на ион водорода (протон) и ион AlSiO_4^- . Катализатор способен к водородному обмену, в этом и проявляется его активность.

Наиболее распространенной теорией, объясняющей механизм каталитического крекинга на алюмосиликатных катализаторах, в настоящее время является теория карбоний-иона. В основе ее лежат следующие представления.

Ионы карбония аналогичны ионам аммония и содержат трехвалентный положительно заряженный атом углерода. Легче всего они образуются при взаимодействии протона катализатора с олефинами:



Участие в реакции водорода катализатора доказано опытами с мечеными атомами (дейтерием). Ионы карбония образуются в хемосорбированном слое молекул и являются активными промежуточными продуктами многих реакций, протекающих при каталитическом крекинге.

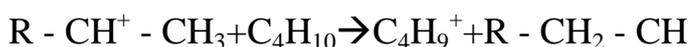
Путем внутренней перегруппировки или взаимодействия с другими молекулами неустойчивые ионы карбония стремятся перейти в более устойчивые формы. Они отличаются очень большой реакционной способностью и могут вступать в самые разнообразные реакции.

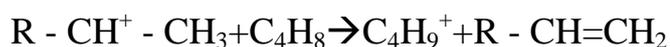
Для ионов карбония наиболее характерны следующие превращения.

1. Перегруппировка атомов в молекуле с перемещением водорода или метильных групп, т. е., иначе говоря, скелетная изомеризация, приводящая к образованию изомерного иона:



2. Взаимодействие с нейтральными молекулами с образованием новых ионов карбония и новых молекул как предельных, так и непредельных:





Следовательно, ион карбония может либо отнимать протон от других молекул, либо передавать свой протон олефинам, превращаясь при этом в стабильный олефин.

3. Распад карбоний-иона с большим числом углеродных атомов, как правило, происходит по β -связи, считая от заряженного атома углерода. Продукты распада - алкен и карбоний-ион с меньшим числом углеродных атомов:

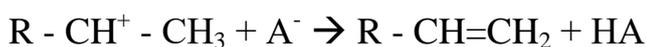


В целом, согласно теории ионов карбония, механизм каталитического крекинга представляется в виде цепных реакций. Зарождение цепи происходит под действием иона водорода катализатора:



где HA - условное изображение алюмосиликатного катализатора в виде кислоты.

Развитие цепи идет по линии разнообразных превращений ионов карбония и водородного обмена с нейтральными молекулами. Наконец, обрыв цепи происходит в результате реакции между ионом карбония (катион) и анионом алюмосиликата:



Катализатор в итоге регенерируется, и процесс может начинаться снова, если поверхность катализатора еще сохраняет активность.

Характерная черта каталитического крекинга - развитие процессов перераспределения, или диспропорционирования, водорода. В общем виде этот процесс заключается в том, что молекулы, адсорбированные на катализаторе, склонны терять водород, т. е. дегидрироваться. Это приводит к увеличению ненасыщенности и, как следствие, к более прочной адсорбции на катализаторе. В итоге вновь образовавшиеся непредельные углеводороды начинают полимеризоваться и превращаться в конечный продукт процесса - кокс, который необратимо откладывается на катализаторе. Постепенно все активные центры закрываются коксом, и катализатор необходимо регенерировать.

Итак, мы видим, что при каталитическом крекинге кокс - это продукт основного каталитического процесса, и его накопление на катализаторе неизбежно. При термическом крекинге кокс накапливается в результате вторичных химических превращений и является продуктом высокотемпературных побочных реакций конденсации, роль которых может быть снижена путем изменения параметров процесса.

Другое следствие развития процесса диспропорционирования водорода - более насыщенный характер жидких и газообразных продуктов крекинга, чем при термическом крекинге. Водород, теряемый реагирующими молекулами, адсорбированными на катализаторе, расходуется на насыщение различных осколков молекул, и, прежде всего на гидрирование изомеризованных алкенов. Следовательно, одни молекулы углеводородов теряют водород, а другие за их счет насыщаются водородом. В этом и заключается процесс диспропорционирования водорода.

Остановимся кратко на поведении при каталитическом крекинге углеводородов различных гомологических рядов.

Алканы. Так же как и при термическом крекинге, алканы распадаются на алкен и алкан меньшей молекулярной массы. Распад происходит в нескольких местах углеродной цепи, но не на самом её конце. Выходы метана, этана и этилена незначительны. В газе скапливаются углеводороды $C_3 - C_4$. Скорость распада в десятки раз больше, чем при термическом крекинге.

Алканы не попадают в хемосорбированный слой. Но и за пределами этого слоя проявляется поверхностная энергия катализатора. В результате в непосредственной близости от поверхности катализатора создается зона повышенной концентрации углеводородных молекул с ослабленными связями C - C. Это и снижает энергию активации реакций распада. При каталитическом крекинге отмечена также возможность дегидрирования углеводородов с числом углеродных атомов в молекуле более четырех. Образующиеся при этом высшие алкены в свою очередь распадаются.

Алкены. Скорость распада алкенов при каталитическом крекинге в тысячи раз больше, чем при термическом крекинге. Причины этого и механизм превращений уже описаны выше. Помимо распада алкены вступают в реакции полимеризации - деполимеризации, перераспределения водорода, изомеризации, циклизации.

Особенно разнообразны реакции изомеризации. Здесь имеют место структурная перегруппировка, перемещение двойной связи вдоль цепи, возможна и цис-, транс-изомерия.

Циклоалканы. Реакции, характерные для крекинга циклоалканов - dealкилирование, дегидрирование, распад кольца, - ускоряются в присутствии катализатора в 500 - 4000 раз. В отличие от термического крекинга, кроме того, заметно развиты перечисленные ниже реакции:

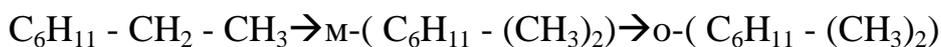
распад кольца с образованием изоалкенов



изомеризация циклов



перераспределение боковых цепей



Дегидрирование и деалкилирование циклоалканов протекает с перераспределением водорода. В результате в продуктах крекинга накапливаются арены и алканы. Например:



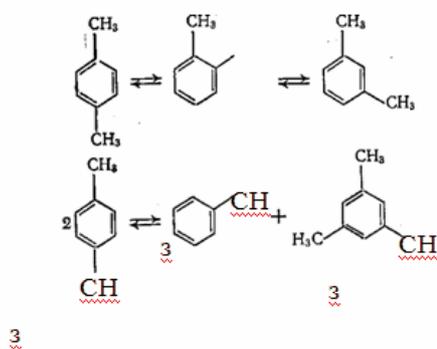
Бициклические циклоалканы в результате дециклизации, дегидрирования, деалкилирования и изомеризации дают начало моноциклическим аренам, циклогексанам, циклопентанам и алканам.

Для всех реакций распада циклоалканов, так же как и для углеводородов с открытой цепью, характерно образование осколков не ниже C_3 . **Арены.** Скорость и направление превращений аренов при

каталитическом крекинге в большой мере зависит от строения и молекулярной массы крекируемого углеводорода.

Гомологи бензола преимущественно полностью теряют боковые цепи, что приводит к накоплению бензола. Труднее всего крекируется толуол. По мере увеличения длины боковой цепи и ее разветвления глубина dealкилирования резко возрастает.

Полиметилированные гомологи бензола легко изомеризуются с перераспределением метильных групп. Так, при крекинге п-ксилола в продуктах реакции обнаружены толуол, триметилбензол, м- и о-ксилолы:



В данном случае под каталитическим воздействием алюмосиликата происходят как миграция метильных групп по бензольному кольцу, так и их диспропорционирование. Все эти реакции обратимы.

Конденсированные полициклические углеводороды очень легко адсорбируются на катализаторе и крекируются на нем до кокса. Бензол практически в реакции не вступает и поэтому накапливается в крекинг-бензине.

Особенности механизма каталитического крекинга в сравнении с термическим крекингом резко сказываются на составе и свойствах газа и бензина. В газе меньше низкомолекулярных компонентов, но гораздо больше изобутана. Бензины обогащаются изоалканами и аренами.

1.3. СЫРЬЕ, ПАРАМЕТРЫ И ПРОДУКТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

В процессе каталитического крекинга целевым продуктом является бензиновая фракция с высоким октановым числом. Кроме бензина в этом процессе получают еще углеводородный газ, лёгкий газойль (фракция 195 - 350 °С), тяжелый газойль и кокс. Кокс откладывается на катализаторе и сжигается при регенерации катализатора. Количество и качество получаемых продуктов, а также количество образующегося кокса зависят как от качества сырья, так и от параметров процесса.

1.3.1 СЫРЬЕ

Основными видами сырья для каталитического крекинга являются фракции, выкипающие, как правило, в пределах 200 - 500 °С. К ним относятся керосино-газойлевые фракции (200 - 350 °С), вакуумный газойль прямой гонки и продукты вторичных процессов: газойли коксования, термического крекинга и гидрокрекинга. Более легкое сырье применяют для получения компонента базового авиационного бензина, более тяжелое - автобензина. Применяют также смешанное сырье - как по фракционному составу (225 - 490 °С, 265 - 500 °С), так и по происхождению. Смешанное сырье используют для производства автобензина.

Качество исходного сырья оказывает большое влияние на работу катализаторов. Повышение содержания в сырье непредельных и полициклических аренов или утяжеление фракционного состава ведет к повышенному коксообразованию и быстрой дезактивации катализатора. По этой причине газойли коксования и термического крекинга перерабатывать сложнее, чем прямогонное сырье. Наличие в сырье смол, серу- и азотсодержащих соединений и металлов также снижает активность и селективность катализатора. Поэтому иногда при крекинге даже

прямогонных газойлей, полученных из смолистых и сернистых нефтей, приходится ограничивать конец кипения сырья на уровне 480 - 490 °С. Ниже в качестве примера приведены свойства вакуумного газойля ромашкинской нефти - характерного сырья каталитического крекинга;

Плотность ρ_4^{20} 0,9165-0,9231

Фракционный состав

температура начала кипения, °С 345 - 352

10% перегоняется при температуре, °С 397 - 403

50% перегоняется при температуре, °С 444 - 456

Содержание, %

серы 1,79 - 1,88

азота 0,11 - 0,07

никеля $(3 - 4) \cdot 10^{-5}$

ванадия $1 \cdot 10^{-3}$

Коксуемость, % 0,39 - 0,43

Хорошие результаты крекинга достигаются на предварительно гидроочищенном сырье. При гидроочистке значительно снижаются содержание серы, азота и металлов в сырье, а также его коксуемость. Крекинг подготовленного сырья приводит к уменьшению выхода кокса и газа и увеличению выхода бензина. Улучшается качество полученных продуктов: повышается октановое число бензина, содержание серы в жидких продуктах крекинга снижается настолько, что эти продукты не нуждаются в последующей очистке от серы. Положительный эффект дает также предварительное удаление смолисто-асфальтеновых веществ из сырья методом деасфальтизации бензином или сжиженным пропаном.

1.3.2 ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА

Основными параметрами каталитического крекинга являются температура, время контакта паров сырья с катализатором, определяемое объёмной скоростью, и кратность циркуляции катализатора (при работе с движущимся катализатором).

Температура. В интервале температур 440 - 480 °С образование бензиновых и дизельных фракций протекает достаточно быстро. С ростом температуры увеличивается и степень превращения сырья. повышение температуры до 480 - 500 °С ведет к усилению газо- и коксообразования и к снижению выхода бензина. Октановое число бензина возрастает.

На рис.1.показан общий характер зависимости выхода продуктов крекинга от температуры процесса.

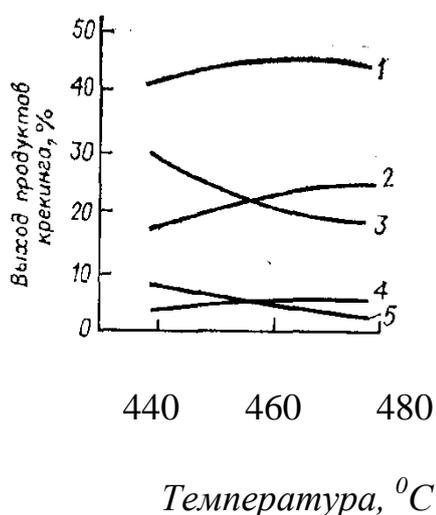


рис.1. Зависимость выходов продуктов крекинга от температуры:
бензин; 2 - газ; 3 - легкий газойль; 4 - кокс; тяжелый газойль.

Давление. Процесс каталитического крекинга проводят под небольшим избыточным давлением 0,14 - 0,18 МПа.

Объемная скорость. Время контакта сырья и катализатора определяется объемной скоростью - отношением расхода жидкого сырья (в м³/ч) к объему катализатора (в м³), занимающего реакционную зону. Объемная скорость V_0 [в м³/(м³*ч) или ч⁻¹] определяется по формуле:

$$V_0 = V_c / V_k$$

где V_c - расход сырья, м³/ч; V_k - объем катализатора, м³.

Для пылевидного катализатора применяют величину массовой скорости подачи сырья [в кг/(кг*ч)], определяемую аналогично объемной.

Чем выше объемная скорость, тем ниже степень превращения. Повышение объемной скорости может быть скомпенсировано более высокой активностью катализатора, а также ростом температуры. При равных температуре и активности катализатора уменьшение объемной скорости приводит к увеличению степени превращения.

Кратность циркуляции катализатора. Промышленные процессы каталитического крекинга осуществляются на непрерывно циркулирующем катализаторе. Большое влияние на процесс оказывает соотношение количеств катализатора и сырья, подаваемых в реактор. Эта величина, называемая кратностью циркуляции катализатора, N (в кг/кг) определяется по формуле:

$$N = R/V$$

где R - количество катализатора, подаваемого в реактор, кг/ч; V - количество, сырья подаваемого в реактор, кг/ч.

Наряду с массовой применяют объемную кратность циркуляции катализатора N_0 :

$$N_0 = R/V$$

где R и V выражаются в $\text{м}^3/\text{ч}$.

Между массовой и объемной кратностью циркуляции катализатора существует соотношение:

$$N_0 = (\rho_c / \rho_k) * N$$

Где ρ_c - плотность сырья при $20\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{кг}/\text{м}^3$; ρ_k - плотность катализатора, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Увеличение кратности циркуляции ведет к сокращению продолжительности пребывания катализатора в зоне реакции. Количество кокса на каждой частице уменьшается. Средняя активность катализатора возрастает, а это способствует увеличению степени превращения, т. е. повышению выхода газа, бензина и кокса. В целом абсолютное количество кокса возрастает, но оно откладывается на большем числе частиц.

Изменением кратности циркуляции катализатора можно регулировать количество теплоты, вносимой в реактор, степень превращения сырья, степень закоксованности катализатора на выходе из реактора. С экономической точки зрения повышение кратности циркуляции приводит к увеличению размеров регенератора и росту эксплуатационных расходов на перемещение катализатора. Количество кокса на входе в регенератор не должно превышать 0,8 - 1 %, остаточное содержание кокса после регенерации - не более 0,25 % в расчете на катализатор. Для поддержания рабочей активности приходится выводить из системы часть катализатора и заменять его свежим. Расход катализатора 2 - 2,3 кг на 1000 кг сырья.

Тепловой эффект. Тепловой эффект каталитического крекинга является суммой тепловых эффектов отдельных реакций процесса и зависит от

степени превращения. При степени превращения 80 - 90 % отрицательный тепловой эффект реакции 230 - 290 кДж на 1 кг сырья .

1.3.3 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕЖИМ И МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА

Примерный технологический режим и материальный баланс процесса при переработке вакуумного газойля фракции 350 - 500 °С на шариковом (I) и пылевидном (II) катализаторе цеокар-2 приведены ниже:

	I	II
Температура,	°С 480	490
Кратность циркуляции катализатора, кг/кг	2,5	7,0
Выход продуктов, %		
газ (включая C ₄)	20,90	19,00
в том числе:		
изобутилен	6,28	6,04
бутилены	2,63	3,16
бензин (фракция C _s - 195 °С)	47,2	47,1
легкий газойль (фракция 195 - 350 °С)	21,1	24,4
тяжелый газойль (фракция выше 350 °С)	4,7	4,2
кокс	5,1	4,3
потери	1,0	1,0

Объемная скорость обычно составляет от 1,5 для шарикового до 3 ч⁻¹ для микросферического цеолитсодержащего катализатора. Кратность

циркуляции изменяется в более широких пределах: от 2,5 - 4 на шариковом до 7,5 - 10 на микросферическом цеолитсодержащем катализаторе . На более, легком сырье кратность циркуляции выше, чем на тяжелом сырье.

Количество и качество продуктов каталитического крекинга зависят от характеристики перерабатываемого сырья и катализаторов, а также от режима процесса. На установках каталитического крекинга получают жирный газ, нестабильный бензин, легкий и тяжелый каталитические газойли. Иногда предусмотрен отбор легроина.

Жирный газ, получаемый на установках каталитического крекинга характеризуется значительным содержанием углеводородов изостроения, особенно изобутана. Это повышает ценность газа как сырья для дальнейшей переработки.

Жирный газ установки каталитического крекинга и бензин для удаления из него растворенных легких газов поступают на абсорбционно-газофракционирующую установку¹. Работа этой установки тесно связана с работой установки каталитического крекинга. Связь заключается не только в том, что на абсорбционно-газофракционирующую установку поступают легкие продукты с установки каталитического крекинга, но и в технологической взаимозависимости обеих установок. Так, с увеличением количества газа, образующегося при крекинге, необходимо вводить в работу дополнительный компрессор на абсорбционно-газофракционирующей установке во избежание повышения давления на установке каталитического крекинга. С увеличением температуры конца кипения нестабильного бензина приходится изменять режим бутановой колонны, чтобы не снизить глубину отбора бутан-бутиленовой фракции.

¹ Иногда газовый блок является частью самой установки каталитического крекинга.

Сухой газ, получаемый после выделения бутан-бутиленовой и пропан-пропиленовой фракций, большей частью используется как энергетическое топливо.

Нестабильный бензин. При каталитическом крекинге можно вырабатывать высокооктановый автомобильный бензин или сырье для получения базового авиационного бензина путем каталитической очистки.

При производстве базового авиационного бензина исходным сырьем являются керосиновые и легкие соляровые дистилляты первичной перегонки нефти или их смеси, выкипающие в пределах 240—360 °С. Сначала получают бензин с концом кипения 220-245 °С (так называемый мотобензин). После стабилизации этот бензин поступает на дальнейшую переработку—каталитическую очистку (вторая ступень каталитического крекинга), на которой получают базовый авиационный бензин. Последний, в результате каталитической очистки, содержит, по сравнению с автомобильным бензином, значительно меньше олефинов и больше ароматических углеводородов, что соответственно повышает стабильность и октановое число авиационного бензина.

Базовые авиационные бензины в зависимости от свойств перерабатываемого сырья и условий процесса имеют октановые числа по моторному методу от 82 до 85, а с добавкой этиловой жидкости (3—4мл на 1 кг бензина)—от 92 до 96.

При производстве автомобильного бензина в качестве исходного сырья, как правило, используются дистилляты, полученные при вакуумной перегонке нефти и выкипающие при 300—550°С или в несколько более узких пределах. Получаемые на установках каталитического крекинга автомобильные бензины имеют октановые числа по моторному методу 78—82 (без добавки этиловой жидкости), а по

исследовательскому методу 88—94 без этиловой жидкости и 95—99 с добавлением 0,8мл ТЭС на 1л.

Нестабильный бензин каталитического крекинга подвергают физической стабилизации с целью удаления растворенных в нем легких углеводородов, имеющих высокое давление насыщенных паров.

Из стабильных бензинов каталитического крекинга готовят авиационные бензины или используют их как высокооктановые компоненты для приготовления автомобильных бензинов разных марок. Компоненты автомобильного бензина каталитического крекинга в нормальных условиях хранения достаточно химически стабильны.

Автомобильные бензины представляют собой, как правило, смеси многих компонентов. Среди них есть фракции, полученные в разных процессах, в том числе и высокооктановые продукты каталитического крекинга. В зависимости от марки бензина состав компонентов может колебаться в широких пределах. Так же, как и при приготовлении авиационных бензинов, в пределах, разрешенных стандартом, к автомобильным бензинам (кроме бензина А-72) допускается добавление этиловой жидкости.

Для обеспечения нормальной работы более экономичных двигателей с высокими степенями сжатия все больше вырабатывается высококачественных автомобильных бензинов АИ-93 и АИ-98. Эти бензины имеют октановые числа по исследовательскому методу соответственно 93 и 98 пунктов; максимально допустимая концентрация тетраэтилсвинца в бензинах не должна превышать 0,82 г на 1 кг бензина, температура конца кипения их не должна быть выше 195°С. Бензины АИ-93 и АИ-98 обладают хорошей стабильностью, что позволяет хранить их длительное время.

Легкий газойль. Легкий каталитический газойль (дистиллят с н. к. 175—200 °С и к. к. 320—350 °С) по сравнению с товарными дизельными фракциями имеет более низкое цетановое число и повышенное содержание серы. Цетановое число легкого каталитического газойля, полученного из легких соляровых дистиллятов парафинового оснований, составляет 45—56, из нафтеноароматических дистиллятов—25—35. При крекинге более тяжелого сырья цетановое число легкого газойля несколько выше, что объясняется меньшей глубиной превращения. Цетановые числа с повышением температуры крекинга снижаются. Легкие каталитические газойли содержат непредельные углеводороды и значительные количества (28—55%) ароматических углеводородов. Температура застывания этих газойлей ниже, чем температура застывания сырья, из которого они вырабатываются.

На качество легкого газойля влияет не только состав сырья, но и катализатор и технологический режим. С повышением температуры выход легкого каталитического газойля и его цетановое число уменьшаются, а содержание ароматических углеводородов в нем повышается. Понижение объемной скорости, сопровождающееся углублением крекинга сырья, приводит к тем же результатам. При крекинге с рециркуляцией выход легкого газойля снижается (в большинстве случаев он подается на рециркуляцию), уменьшает его цетановое число и возрастает содержание в нем ароматических углеводородов.

Легкие каталитические газойли используются в качестве компонентов дизельного топлива в том случае, если смешиваемые компоненты дизельного топлива, получаемые при первичной перегонке нефти, имеют запас (превышение) по цетановому числу и содержат серы в количестве ниже нормы. В других случаях легкий газойль используют лишь в качестве сырья (или его компонента) для получения сажи (взамен зеленого масла) или в качестве разбавителя при получении мазутов. Возможно и

комбинированное использование легкого газойля, В этом случае его подвергают экстракции одним из растворителей, применяемых в производстве масел селективным методом. Легкий газойль, частично освобожденный от ароматических углеводородов, после отгонки растворителя (рафинат) имеет более высокое цетановое число, чем до экстракции, и может быть использован в качестве дизельного топлива; нижний слой, содержащий большую часть ароматических углеводородов, также после отгонки растворителя (экстракт) может быть использован в качестве сырья для получения высококачественной сажи.

Тяжелый газойль. Тяжелый газойль является остаточным продуктом каталитического крекинга. Качество его зависит от технологических факторов и характеристик сырья, а также от качества легкого газойля. Тяжелый газойль может быть загрязнен катализаторной пылью; содержание серы в нем обычно выше чем в сырье каталитического крекинга. Тяжелый газойль используют либо при приготовлении мазутов, либо в качестве сырья для термического крекинга и коксования. В последнее время его используют как сырье для производства сажи.

1.3.4. Катализаторы крекинга.

Реакции каталитического крекинга протекают на поверхности катализатора. Направление реакций зависит от свойств катализатора, сырья и условий крекинга. В результате крекинга на поверхности катализатора отлагается кокс, поэтому важной особенностью каталитического крекинга является необходимость частой регенерации катализатора (выжигание кокса).

Для каталитического крекинга применяются алюмосиликатные катализаторы. Это природные или искусственно полученные твердые высокопористые вещества с сильно развитой внутренней поверхностью.

В заводской практике применяют алюмосиликатные активированные природные глины и синтетические алюмосиликатные катализаторы в виде порошков, микросферических частиц диаметром 0,04—0,06 мм или таблеток и шариков размером 3—6мм. В массе катализатор представляет собой сыпучий материал, который можно легко транспортировать потоком воздуха или углеводородных паров.

На установках крекинга применяются следующие алюмосиликатные катализаторы.

1. Синтетические пылевидные катализаторы с частицами размеров 1—150 мк.
2. Природные микросферические или пылевидные катализаторы, приготовляемые из природных глин (бентониты, бокситы и некоторые другие) кислотной и термической обработкой или только термической обработкой. Размеры частиц те же, что указаны в п. 1. По сравнению с синтетическими, природные катализаторы менее термостойки и имеют пониженную активность.
3. Микросферический формованный синтетический катализатор с частицами размером 10-150 мк. По сравнению с пылевидным, микросферический катализатор при циркуляции меньше измельчается и в меньшей степени вызывает абразивный износ аппаратуры и катализаторопроводов. Удельный расход его ниже, чем расход пылевидного катализатора.
4. Синтетический катализатор в виде стекловидных шариков диаметром 3—6 мм.

5. Природные и синтетические катализаторы с частицами размером 3—4 мм искаженной цилиндрической формы. Их часто называют таблетированными, они характеризуются меньшей прочностью, чем шариковые, и используются преимущественно на установках с неподвижным катализатором.

Указанные выше 5 типов катализаторов являются аморфными.

6. Синтетические кристаллические цеолитсодержащие катализаторы, содержащие окись хрома (что способствует лучшей регенерации), а также окиси, редкоземельных металлов (улучшающие селективность катализатора и увеличивающие выход бензина с некоторым улучшением его свойств). Они вырабатываются гранулированными—для установок с нисходящим потоком катализатора — и микросферическими — для установок в кипящем слое.

2. Каталитический крекинг MSCC

Сырье и продукты процесса

В настоящее время сырьем для установок каталитического крекинга чаще всего являются фракции, а в некоторых случаях и остатки от перегонки или переработки нефти, выкипающие при температурах выше 360°C. По химическому составу они представляют собой смесь алканов с прямой (налканы) и разветвленной (изоалканы) углеродной цепью, циклоалканов, аренов и углеводородов гибридного строения различной молярной массы. В достаточно большом количестве в сырье присутствуют гетероатомные соединения, которые главным образом входят в состав смолистоасфальтеновых веществ.

Различают широкие и узкие вакуумные фракции (дистилляты или погоны), получаемые при перегонке в вакууме:

При каталитическом крекинге в качестве сырья обычно используют широкие вакуумные фракции 350-500°C, 360-570°C, причем как прямогонные, так и подвергнутые предварительной гидрообработке (термическая обработка в присутствии катализаторов и водорода, например, процессы гидроочистки или легкого гидрокрекинга). Необходимость расширения сырьевой базы процесса обусловила в последние годы применение в качестве компонентов его сырья утяжеленных нефтяных фракций с концом кипения 540-580°C и остатков, например, мазута.

Компонентный состав сырья. В условиях Мозырского НПЗ сырье комплекса MSCC может состоять из одного или двух компонентов, т.е. установка работает по одному или другому варианту. Основным компонентом является гидроочищенный вакуумный газойль (ГВГО), поступающий с установки гидроконверсии. При необходимости добавляется второй компонент – мазут, получаемый при перегонке смеси белорусских нефтей в секции 100 установки ЛК-6У №1.

Остаток атмосферной перегонки белорусских нефтей является предпочтительным и более качественным компонентом сырья по сравнению с мазутом западносибирских нефтей, который не может быть использован для этой цели, т.к. имеет высокое содержание коксообразующих веществ, сернистых соединений и металлов, что снижает выход бензина, увеличивает выход кокса и количество выбросов оксидов серы с дымовыми газами регенерации.

В связи с использованием в процессе MSCC в качестве одного из компонентов сырья мазута, целесообразно привести классификацию фирм UOP и Kel-log применимости мазутов для каталитической переработки (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Классификация мазутов в качестве сырья каталитического крекинга

Тип мазута	Плотность, кг/м ³	Содержание металлов, мг/кг	Коксуемость по Конрадсону, %	Переработка
Фирма UOP				
I	менее 934	менее 15	менее 4	относительно легко
II	934-966	15-80	4-10	трудно
III	выше 966	более 80	более 10	подготовка сырья
Фирма Kellog				
I	-	до 10	до 5	относительно легко
II	-	10-30	5-10	относительно легко
III	-	30-150	10-20	требуется гидроочистка
IV	-	более 150	более 20	требуется деасфальтизация с последующей доочисткой

мазута белорусских нефтей в сырьевой смеси при работе по второму варианту не должно превышать 40% мас., поскольку при увеличении его количества резко снижается активность и стабильность катализатора, выход бензина и возрастает выход кокса. Для приготовления сырьевой смеси постоянного качества на установке MSCC имеется специальный блок смешения (компаундирования).

Основные характеристики сырья. Одной из важных характеристик сырья является его фракционный состав, т.к. от него прямо или косвенно зависят все остальные свойства – плотность, групповой химический состав, содержание серы, коксуемость, полнота испарения сырья в реакторе.

Основной компонент сырья – ГВГО выкипает в пределах 320-540°C. При его получении необходимо обеспечить в нем содержание фракций до 450°C более 45%. Если количество этих фракций составляет менее 45% при работе на смесевом сырье, следует снизить долю мазута во избежание увеличения выхода кокса и потери активности катализатора. Мазут смеси белорусских

нефтей имеет начало кипения 320-350°C. Для обеспечения полного испарения его в смеси с ГВГО в реакторе и минимального коксообразования содержание в нем фракций, выкипающих до 450°C, должно быть не менее 40%. При этом доля таковых в сырьевой смеси должна составлять не менее 43%. Фракционный состав ГВГО и мазута определяется работой ректификационных колонн секции первичной перегонки нефти, установок вакуумной дистилляции мазута и гидроконверсии. С уменьшением в сырьевой смеси количества фракций, выкипающих до 450°C, повышается ее плотность, возрастает содержание полициклических углеводородов и асфальтосмолистых веществ, которые при крекинге вызывают усиленное коксообразование. Поэтому плотность при 20° не должна превышать 900 для ГВГО, 930 для мазута и 915 кг/м³ для сырьевой смеси. В то же время установлено, что с увеличением плотности сырья до 900 кг/м³, в том числе и при вовлечении в него остаточных компонентов, прямо пропорционально возрастает октановое число бензина каталитического крекинга (рис. 3.1).

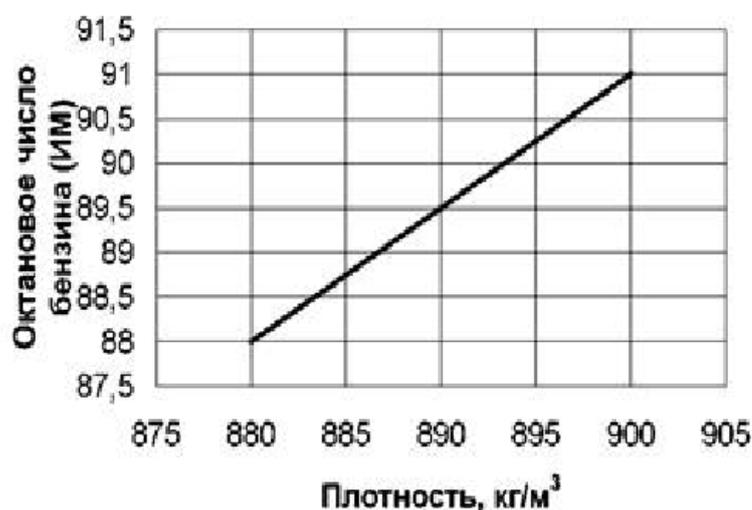


Рисунок 2.1 – Влияние плотности сырья (при конверсии 73%) на октановое число бензина (ИМ) каталитического крекинга

Это, по мнению специалистов, связано с тем, что при крекинге полициклических ароматических и гибридных углеводородов, смол и

асфальтенов, во-первых, образуется большое количество моноциклических ароматических углеводородов и, во-вторых, за счет блокирования наиболее активных кислотных центров полиароматическими углеводородами снижается скорость перераспределения водорода и повышается выход непредельных соединений. В результате в бензиновой фракции накапливаются ароматические и олефиновые углеводороды, обладающие достаточно высокими октановыми числами. Кроме того, возможна дополнительная ароматизация бензина за счет реакций дегидрирования под влиянием отлагающегося никеля, концентрация которого в сырье при увеличении его плотности и конца кипения возрастает. Однако при уменьшении в сырье количества относительно легких фракций и повышении вследствие этого его плотности несколько увеличивается выход кокса, снижается выход бензина, падает активность катализатора и увеличивается количество вводимого в систему свежего катализатора. Это связано с тем, что в сырье растет содержание полициклических и асфальтосмолистых веществ, крекинг которых сопровождается повышенным коксообразованием. Кроме того, при утяжелении сырья возможно его неполное испарение, что приводит к слипанию частиц катализатора и потере его активности.

По групповому химическому составу наиболее благоприятным для процесса каталитического крекинга является сырье с содержанием парафинонафтеновых углеводородов более 50% мас., т.к. его крекинг обеспечивает повышенный выход бензина при минимальном коксообразовании. В сырье установки MSCC содержание парафинонафтеновых углеводородов достигает 65-70% мас.

Химическую природу сырья процесса каталитического крекинга можно оценить на основе характеризующего фактора (К-фактор), который определяется по уравнению:

$$K = \frac{1,2163 \sqrt{T_{\text{cp.м}}}}{\rho_{15}^{15}} ;$$

ρ_{15}^{15} – относительная плотность сырья.

Характеризующий фактор можно рассчитать, если имеются данные по фракционному составу сырья с фиксированием отбора фракций при пяти значениях температуры, в том числе при температуре 90% об. отгона. Эти данные нужны для определения средней температуры кипения.

Для парафинистого сырья К-фактор составляет более 12, парафинонафтенowego – 11,5-11,6 и для сырья с преобладанием ароматических углеводородов – менее 11,5. При оценке характеризующего фактора сырья установки MSCC, его можно определить только для ГВГО, для которого он ориентировочно равен 12, что указывает на его преимущественно парафиновую природу.

Однако следует иметь в виду, что высокое значение характеризующего фактора сырья снижает октановое число бензина, получаемого в процессе каталитического крекинга (рис. 3.2).

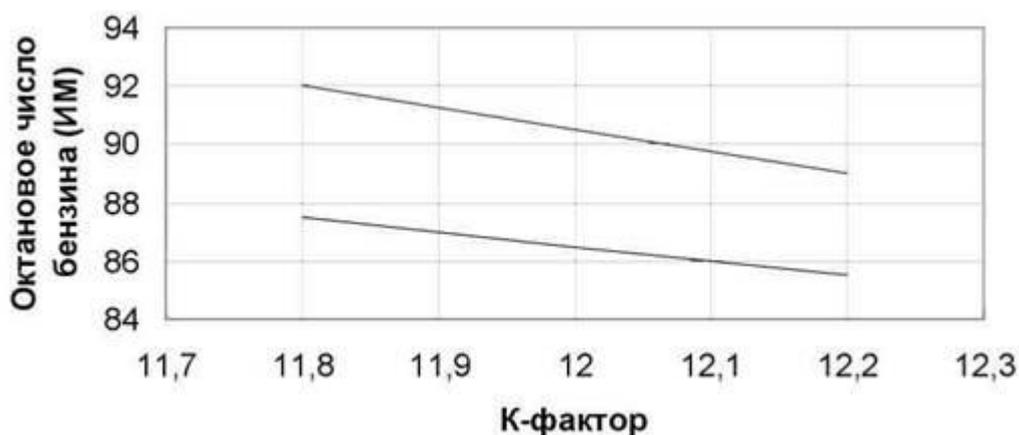


Рисунок 3.2 – Влияние характеризующего фактора на октановое число бензина (ИМ) двух промышленных установок, эксплуатируемых на сырье, полученном из различных нефтей

Сернистые и азотистые соединения в сырье каталитического крекинга оказывают отрицательное влияние как на сам процесс, так и на качество получаемых продуктов. Поэтому желательна предварительная очистка вакуумного газойля, используемого в качестве сырья, что дает следующие преимущества:

обеспечивается повышенная степень превращения (более высокий выход пропилена, сжиженного нефтяного газа и бензина; меньший выход легкого рециркулирующего газойля) за счет снижения содержания в сырье азота и ароматики;

уменьшается содержание серы в продуктах; снижается количество выбросов SO_x и NO_x.

Обычно предварительная очистка заключается в гидрооблагораживании сырья. Таблица 3.2 иллюстрирует влияние глубины предварительной гидрообработки сырья на свойства сырья каталитического крекинга, выход и качество продуктов (по данным фирмы SHELL GLOBAL SOLUTIONS).

Таблица 3.2 – Влияние глубины гидрообработки вакуумного газойля на выход продуктов установки каталитического крекинга

Показатели	Ед. измерения	Необработанный вакуумный газойль	Гидрооблагороженный вакуумный газойль		
			гидроочистка	мягкий гидрокрекинг	гидрокрекинг при высоком давлении
Глубина превращения	% мас.	0	5	30	80
Парциальное давление водорода	кПа	-	40	70	120
Фракция 370°C+	% мас.	100	95	70	20
Свойства сырья					
Фракция 370°C+	% мас.	100	100	100	100
Плотность при 15°C	кг/м ³	920	905	880	835
Содержание серы	% мас.	1,6	0,08	0,007	0,004
Выход продуктов					
H ₂ S	% мас.	1	<0,1	<0,1	<0,1
Сухой газ, за исключением H ₂ S	% мас.	3,0	2,7	2,6	2,5
Сжиженный нефтяной газ	% мас.	15,0	16,5	17,5	18,5
Бензин	% мас.	52,0	58,0	61,0	63,0
Легкий газойль	% мас.	16,0	14,0	13,0	11,0
Тяжелый газойль	% мас.	8,0	4,0	2,0	1,0
Кокс	% мас.	5,3	4,7	4,3	4,0
Свойства продуктов					
Содержание серы в бензине	ppm	~800	<50	<10	<5
Содержание серы в легком газойле	% мас.	~1,6	~0,1	<0,05	<0,05

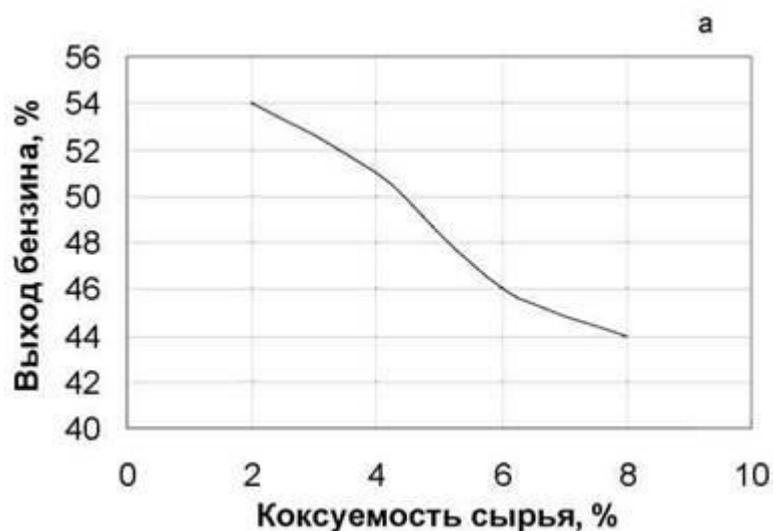
Содержание серы в сырье установки MSCC составляет 0,5% мас. и зависит от ее содержания в мазуте. При работе по второму варианту снижение количества сернистых соединений не представляется возможным из-за отсутствия на заводе процессе гидроочистки мазута. Установка гидроконверсии обеспечивает получение ГВГО с содержанием серы не более 0,2% мас., что незначительно понижает активность катализатора и в целом удовлетворяет условия процесса. При использовании в качестве сырья только ГВГО, т.е. при уменьшении серы с 0,5% до 0,2% мас. выход бензина увеличивается на ~3% мас., а выход кокса уменьшается на 0,3% мас.

Наличие в сырье сернистых соединений в количестве до 0,5% позволяет получать бензин каталитического крекинга с их содержанием менее 150 ppm

и применять его в качестве компонента для производства высококачественных автомобильных бензинов. Кроме того, следует учитывать, что при росте сернистых соединений в сырье происходит увеличение выбросов в атмосферу оксидов серы с газами регенерации.

Важной характеристикой сырья процесса крекинга является показатель, который называется коксуемостью или содержанием углерода по Конрадсону. Этот показатель косвенно указывает на склонность сырья к коксообразованию. Чем больше коксуемость сырья, тем выше выход кокса при его крекинге. Коксуемость ГВГО составляет 0,2%, а мазута –5,51%. В среднем сырье установки имеет коксуемость около 3%, которая поддерживается на постоянном уровне за счет изменения соотношения ГВГО/мазут.

Чем ниже коксуемость сырья, тем выше выход и октановое число бензина каталитического крекинга (рис. 3.3) и меньше количество кокса, отложившееся на катализаторе.



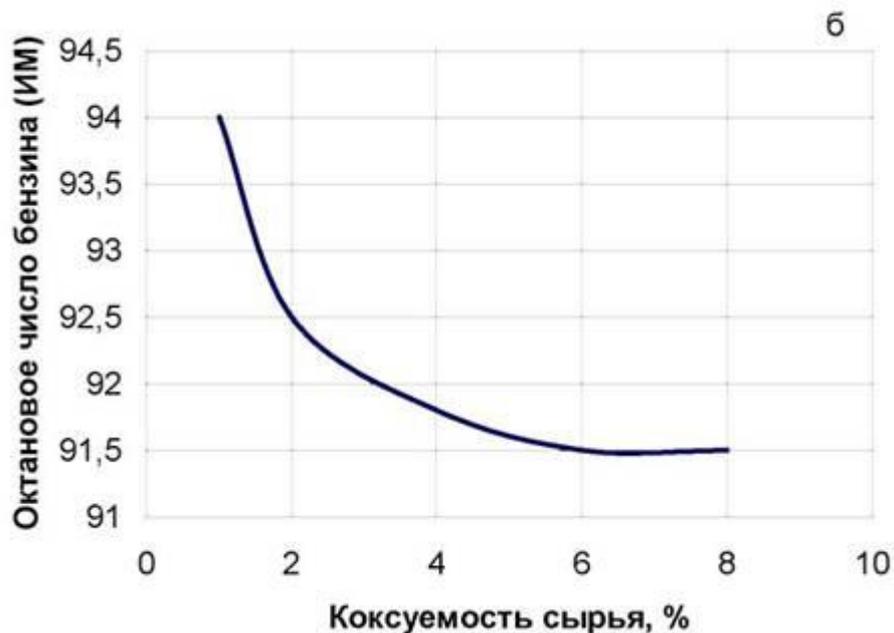


Рисунок 3.3 – Зависимость выхода бензина (а) и его октанового числа по исследовательскому методу (б) от коксуемости сырья в процессе каталитического крекинга

Сырье установки MSCC характеризуется низким содержанием ванадия (менее 10 ppm) и никеля (менее 5 ppm), что позволяет сохранять достаточно высокую активность катализатора.

Нужно подчеркнуть, что крайне нежелательно допускать попадание натрия в мазут, что возможно при неоправданно повышенном расходе кальцинированной соды или едкого натра при защелачивании нефти в процессе ее перегонки. Натрий при крекинге сырья откладывается на катализаторе и при регенерации вызывает спекание его частиц, это приводит к полной и необратимой потере активности и вызывает необходимость замены всей массы циркулирующего катализатора.

Основные показатели качества сырья установки MSCC и его компонентов представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Основные показатели качества сырья и его компонентов

Показатели	Значение показателей		
	мазут	ГВГО	смесевое сырье
Относительная плотность при 20°С, не более	0,930	0,900	0,915
Содержание фракций, выкипающих до 450°С, % об., не менее	40	45	43
Коксуемость, % мас., не более	5,5	0,2	3,0
Содержание:			
серы, % мас., не более	0,9	0,2	0,5
никеля, ppm, не более	11	0,2	1
ванадия, ppm, не более	18	0,3	10
натрия, ppm, не более	2	отс	1

Такие показатели, как плотность сырья и его фракционный состав контролируются лабораторией каждую смену, другие – периодически, по мере необходимости.

Таким образом, состав и свойства сырья оказывают большое влияние на выход и качество получаемых в каталитическом крекинге продуктов. Его утяжеление приводит к некоторому снижению выхода бензина и повышению выхода сухого газа, при этом высококипящее сырье позволяет, в отличие от низкокипящего, получать более высокооктановый бензин. Ароматизированное сырье дает наибольший выход кокса и наименьший – бензина, а нефтяное по сравнению с ароматизированным и парафинистым – наилучший выход бензина и наименьший кокса. Крекинг сырья, имеющего высокую коксуемость по Конрадсону, характеризуется повышенным выходом кокса, низким выходом бензина с относительно невысоким октановым числом.

II. Проектно-аналитическая и исследовательская часть

3.2. Подготовка сырья для процесса каталитического крекинга

Целью подготовки сырья для процесса каталитического крекинга является удаление гетероатомных соединений, в первую очередь, сернистых и азотистых, и повышение содержания парафинонафтеновых углеводородов.

Облагораживание сырья позволяет увеличить сырьевую базу процесса и обеспечить повышенный выход бензина с низким содержанием серы при минимальном выходе кокса.

Наиболее экономичными являются процессы гидроочистки и гидроконверсии вакуумного газойля. Гидроочистка вакуумного газойля позволяет уменьшить в нем только содержание гетероатомных соединений. Поэтому этот процесс применяют для легких газойлей, выкипающих в пределах 360-500°C и содержащих около 50% парафино-нафтеновых углеводородов. При гидроконверсии применяются два вида катализатора, которые, во-первых, позволяют удалять из сырья с концом кипения до 600°C сернистые и азотистые соединения и, во-вторых, проводить гидрирование ароматических углеводородов. В результате получается гидроочищенный вакуумный газойль (ГВГО) с содержанием серы не более 0,2% мас. и повышенным содержанием парафино-нафтеновых углеводородов (60-70%), каталитический крекинг которого дает высокий выход бензина и минимальный – кокса.

На крупных НПЗ мощностью по нефти более 12 млн.т/год применяются также для подготовки сырья каталитического крекинга процессы деасфальтизации гудрона пропаном или легким бензином, термоадсорбционная деасфальтизация мазута и гидроконверсия мазута в трехфазной системе (катализатор – мазут – водород). Для НПЗ, производительность которых менее 12 млн.т/год, эти процессы нерентабельны.

Продукты каталитического крекинга. В процессе каталитического крекинга образуются следующие продукты (табл. 3.4): сухой газ, пропанпропиленовая и бутанбутиленовая фракции, стабильный бензин, легкий газойль и кубовый продукт (тяжелый газойль).

Таблица 3.4 – Материальный баланс установки MSCC

Наименование	Сырье – ГВГО	Смесевое сырье
	% мас.	% мас.
ВЗЯТО:		
ГВГО	100,0	60,0
Мазут	-	40,0
ИТОГО:	100,0	100,0
ПОЛУЧЕНО:		
Сухой газ	4,2	4,31
Пропан-пропиленовая фракция	6,12	5,14
Бутан-бутиленовая фракция	10,98	9,13
Стабильный бензин	53,04	48,82
Легкий газойль	13,61	16,45
Кубовый продукт	7,63	11,16
Сероводород (в растворе МЭА)	0,1	0,18
Потери	4,32	4,81
ИТОГО:	100,0	100,0

Легкий и тяжелый газойль получают в главной фракционирующей колонне. Остальные продукты выделяют в секции газодифракционирования с последующей очисткой от сернистых соединений, например, в секциях "Мерокс". Выходы и качественные показатели получаемых продуктов приведены в таблицах

Таблица 3.5 – Выход и качественные показатели газообразных продуктов

Показатели качества	Значение для продуктов		
	сухой газ	пропан-пропиленовая фракция	бутан-бутиленовая фракция
Выход на сырье, % мас.	4,2-4,3	5,00-6,15	9,10-11
Углеводородный состав, % об.:			
водород	12-26	отс	отс
метан	26-28	отс	отс
этан-этилен	24-27	0,01-0,015	отс
пропан-пропилен	3,3-3,5	97,5-98	0,75-0,77
в т.ч. пропилен	-	73-81	-
бутан-бутилены	0,8-1,05	1,9-2,1	98,9-99,1
пентаны	0,14-0,25	отс	0,17-0,22
азот	0,60-0,62	отс	отс
сероводород, ppm, не более	35	10	150

Углеводородные газы каталитического крекинга содержат не менее 75-80 % жирных газов – от пропана и пропилена до пентана и амилена. Кроме того, в них присутствуют 25-40% изомерных (разветвленных) углеводородов. Поэтому они являются ценным сырьем для ряда процессов нефтехимического синтеза.

Сухой газ после выделения и очистки от сероводорода моноэтаноламином (МЭА) на секции газофракционирования направляют в топливную сеть НПЗ.

Удаление меркаптанов из бензина, пропанпропиленовой и бутанбутиленовой фракций происходит в присутствии катализатора, щелочи и кислорода при 40-50°C. В результате реакции:

$4RSH + O_2 \rightarrow 2RSSR + 2H_2O$ сильной коррозионной активностью, превращаются в дисульфиды – практически нейтральные соединения. Как видно из реакции, общее содержание серы в продуктах не изменяется.

Пропанпропиленовая фракция может использоваться для получения полипропилена и изопропилового спирта, однако более привлекательно производство на ее основе диизопропилового эфира (ДИПЭ) – высокооктанового кислородсодержащего компонента для автомобильных бензинов.

Бутан-бутиленовая фракция также будет использована для получения ценного высокооктанового компонента бензина – алкилата. Он является продуктом установки алкилирования изобутана бутиленами. Кроме этого, бутан-бутиленовая фракция может направляться на синтез метилтретбутилового эфира (МТБЭ), полимерных материалов и бутиловых спиртов.

Бензин является целевым продуктом процесса MSCC и применяется в качестве компонента для приготовления всех марок товарных бензинов. Он

имеет (таблица 3.6) достаточно высокие плотность – от 742 до 745 кг/м³ и октановое число – от 92 до 94 пунктов (по исследовательскому методу). Последнее обусловлено значительным содержанием алкенов (10-18% мас.) и аренов (20-30 % мас.). Кроме того, входящие в его состав алканы, алкены и арены не менее чем на 65 % состоят из углеводородов изомерного строения, обладающих повышенными значениями октановых чисел. Таким образом, бензин каталитического крекинга существенно отличается по химическому составу от аналогичных продуктов других процессов нефтепереработки. Характеристика стабильного бензина приведена в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Выход и показатели качества стабильного бензина

Показатели качества	Значение показателей
Выход на сырье, % мас.	48,8-53,0
Относительная плотность при 20°C	0,743-0,744
Фракционный состав, °C	
нк	46-49
10%	56-58
50%	102-105
90%	108-183
кк, не более	203
Проба на медную пластинку	выдерживает
Содержание серы, ppm	не более 130
Октановое число:	
исследовательский метод	92,5-93,5
моторный метод	80,3-80,8

Легкий газойль и кубовый продукт, выходы и качество которых приведены в таблице 3.7, обычно используются в качестве компонентов котельного топлива. Они на 50-80 % мас. состоят из ароматических углеводородов.

Таблица 3.7 – Выход и качество легкого газойля и кубового продукта

Показатели качества	Значение	
	легкий газойль	кубовой продукт
Выход на сырье, % мас.	13,6-16,5	7,6-11,2
Относительная плотность при 20°C	0,930-0,933	1,016-1,025
Фракционный состав, °C		
нк	203-205	255-265
10%	230-235	335-340
50%	265-270	415-420
90%	308-312	523-526
кк, не более	332	551-551
Содержание серы, % мас.	0,2-0,54	0,65-1,07
Цетановое число	26,2-27	–
Температура вспышки, не менее	85	110
Температура застывания, °C, не более	-19	–
Вязкость, мм ² /с		
при 50°C, не более	2,7	–
при 99°C, не более	–	8,2

Низкое цетановое число легкого газойля, как правило, не позволяет применить его в качестве составляющей дизельного топлива. Однако при необходимости каталитический крекинг можно проводить в мягком режиме (пониженные температуры и кратность циркуляции катализатора в реакторе). В этом случае цетановое число легкого газойля повышается, достигая 30-35 пунктов.

Кубовый продукт (тяжелый газойль, крекингостаток) выкипает при температуре выше 350°C. Высокое содержание полициклических ароматических углеводородов в нем и в легком газойле могут сделать их источником получения индивидуальных твердых аренов (нафталина и фенантрена), а также сырья для производства технического углерода (сажи). Для этого фракцию 280-420°C, выделенную из газойлей каталитического крекинга, подвергают селективной очистке с последующим получением деароматизированного рафината и ароматического концентрата. Последний и является сырьем для производства технического углерода.

Получаемый на комплексе MSCC сероводород выводится на установку производства элементарной серы в растворе насыщенного моноэтаноламина (МЭА). Выход сероводорода составляет 40-50% от содержания серы в сырье.

В процессе каталитического крекинга углеводородного сырья образуется побочный продукт – кокс, который сжигается в регенераторе в потоке воздуха, превращаясь в дымовые газы. Выход кокса зависит от параметров технологического режима и качества сырья и составляет 4,1-4,6% мас. на сырье.

2.1. Строение и состав катализаторов крекинга

В настоящее время подавляющее большинство установок каталитического крекинга работает с использованием синтетических микросферических цеолитсодержащих катализаторов. Их основными составными частями являются носитель и цеолит.

Важное значение в каталитических системах играет носитель активного вещества или как его еще называют – матрица. Матрица должна обеспечивать сохранение каталитических свойств цеолита в условиях высоких температур, предохранять его от воздействия каталитических ядов, создавать определенную форму, гранулометрический состав и необходимую механическую прочность частиц катализатора, обеспечивать доступность цеолитного компонента для молекул сырья.

В катализаторах первого поколения матрицами служили синтетические алюмосиликаты, содержащие небольшое количество кремния, которые получали методом осаждения алюмокремнегеля заданного состава с последующей его термохимической обработкой водными растворами с целью удаления оксида натрия и формирования пористой структуры. В катализаторах второго поколения в качестве матриц чаще всего используют специально синтезированные алюмосиликаты, как правило,

могокомпонентные, содержащие 30-45% глинозема, который имеет минимальную активность, но обладает комплексом свойств, необходимых для обеспечения термической стабильности катализатора. Кроме того, при синтезе матрицы используют стабилизаторы, например каолин, и связующее – силикатные и алюмосиликатные золи или высокогидратированные гидрогели.

Вещество матрицы окружает кристаллы цеолита, равномерно распределяя их и способствуя интенсивному протеканию массой теплообменных процессов. Оно существенно влияет на термическую стабильность катализатора. Матрица ответственна за его механическую прочность, пористость и особенно за распределение пор по размерам.

Твердые катализаторы должны обладать большой поверхностью. Чем больше площадь контакта фаз, тем выше вероятность протекания химических реакций. В связи с этим, практически все твердые катализаторы представляют собой высокопористые вещества. Обычно общая (суммарная внутренняя и внешняя) поверхность катализатора относится к единице его массы и называется удельной поверхностью. В зависимости от типа пористого вещества и степени развития пористой структуры его удельная поверхность может изменяться от 10 до 1500 м²/г.

В катализаторах должны присутствовать поры различного размера. Самые мелкие – микропоры имеют преимущественно диаметр 0,5-1,0 нм (10-9 м). Наиболее часто они образуются в цеолитах и в их объеме в основном протекают химические превращения. Диаметры более крупных – мезопор, много больше размеров адсорбируемых молекул. Они лежат в интервале от 1,5 до 200 нм. Мезопоры являются основными транспортными артериями, по которым осуществляется подвод реагирующих молекул к активным центрам и отвод продуктов реакций. Наконец, самые крупные – макропоры, имеют эффективные диаметры более 200 нм и выполняют роль крупных

транспортных проходов. Реакции в них практически не протекают, так как их удельная поверхность невелика (0,5-2,0 м²/г). Необходимость наличия в катализаторе всех типов пор и их определенного распределения по размерам связано с ускорением протекания диффузионной стадии каталитического процесса.

Матрица может быть неактивной, выполняющей функции подвода к цеолиту молекул сырья и отвода от него продуктов крекинга, или активной, на которой в этом случае осуществляется предварительный крекинг крупных молекул сырья. При вовлечении в сырье каталитического крекинга тяжелых нефтяных фракций предпочтение отдается активным матрицам, к которым относятся алюмосиликаты и активный оксид алюминия. Молекулы оксидов алюминия и кремния, соединяясь между собой, образуют частицы твердой фазы с эффективным диаметром порядка 3-20 нм. Срастаясь, они формируют гидрогель, в котором в промежутках между частицами твердой фазы преимущественно сферической формы находится вода или водные растворы не прореагировавших исходных компонентов. При сушке гидрогеля вода удаляется, а структурная сетка из связанных между собой сферических частиц сохраняется. В результате возникновения прочных связей между ними образуется жесткий кремне-алюминиевокислородный каркас. Пory этого каркаса рассматриваются как зазоры между частицами. Матрица может быть мелкопористой (рис. 3.4, а), крупнопористой (рис. 3.4, б), а также содержать весь набор пор. Ее пористую структуру можно регулировать условиями осаждения компонентов (температура, скорость ее изменения, рН среды и т.д.). На химические и адсорбционные свойства матрицы в значительной мере оказывает влияние наличие гидроксильных групп (Si-OH или Al-OH). Они занимают в основном вершины тетраэдров, выходящие на ее внутреннюю и внешнюю поверхность. Количество этих групп можно регулировать температурой прокаливания катализатора. Чем выше ее значения,

тем больше вероятность протекания реакции дегидроксилирования ($2\text{HO}-\text{R} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$).

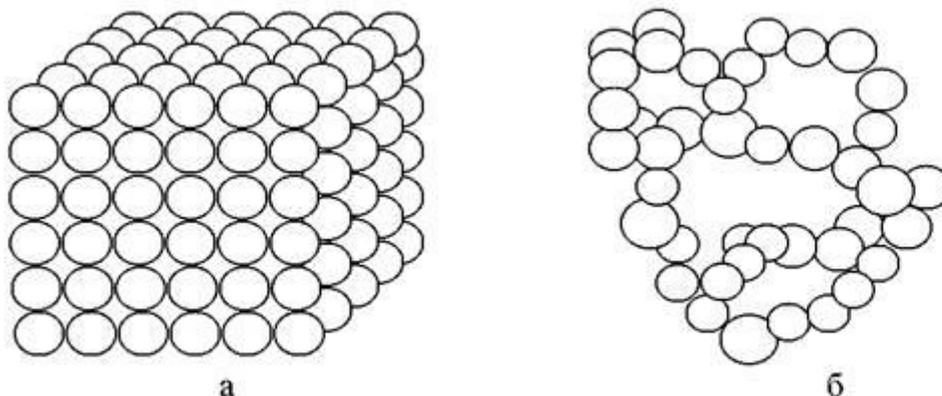


Рисунок 3.4 – Мелкопористая (а) и крупнопористая (б) структура матрицы катализатора крекинга

Путем включения в матрицу цеолитов и различных добавок – модификаторов, можно воздействовать на различные процессы, происходящие при каталитическом крекинге.

Цеолиты – алюмосиликаты, содержащие в своем составе катионы щелочных и щелочноземельных металлов (натрий, калий, кальций, магний и т.д.). Они отличаются строго регулярной структурой пор, которые в обычных условиях заполнены молекулами воды. Поэтому в процессе сушки насыщенных водой цеолитов создается видимость их кипения (цеолиты – кипящие камни, термин введен американским ученым Кронштедом).

Общая химическая формула цеолитов:



Цеолиты бывают природными и синтетическими. Их структурными элементами являются кремниевой алюминиевокислородные тетраэдры (рис. 3.5), которые соединены между собой в сплошной кристаллический каркас (рис. 3.6). Учитывая, что алюминий трехвалентный, но имеет в кристаллической решетке четыре связи, такой ее фрагмент приобретает

частичный отрицательный заряд, компенсируемый катионом, в качестве которого чаще всего используют натрий, калий, кальций, барий, редкоземельные металлы и протон водорода.

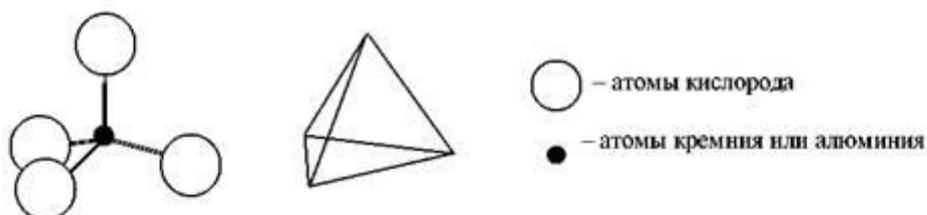


Рисунок 3.5 – Алюминиево- и кремневокислородные тетраэдры

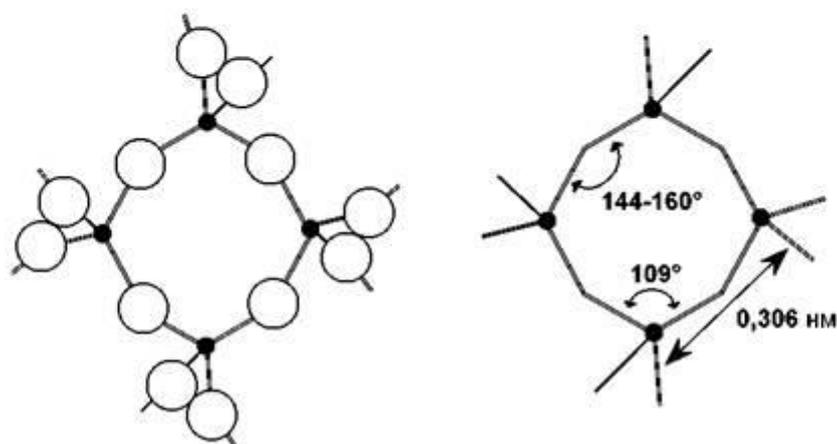


Рисунок 3.6 – Фрагмент кристаллической структуры цеолита

Тетраэдры, соединяясь, образуют кубоктаэдры (так называемые содалитовые ячейки), из которых, в свою очередь, строятся элементарные ячейки цеолита, составляющие его кристаллический каркас.

Наиболее широкое применение в настоящее время нашли синтетические цеолиты типа А, X, Y и сверхвысококремнеземные (СВК) цеолиты. Они отличаются друг от друга модулем (соотношением Si/Al), типом и количеством катионов, приходящихся на элементарную ячейку, а также ее строением и размером пор. Наибольший интерес для каталитического крекинга имеют цеолиты типа Y и СВК.

Структура элементарной ячейки цеолитов типа Y представлена на рисунке 3.7. Их модуль обычно изменяется от 2,0 до 5,0. Каждая элементарная ячейка

имеет четыре входа в адсорбционную полость через двенадцатичленные кислородные кольца диаметром 0,8-0,9 нм. Эти цеолиты отличаются повышенной кислотостойкостью, термостойкостью и каталитической активностью в реакциях крекинга, изомеризации, алкилирования и др. Именно их высокая реакционная способность предопределила большой спрос на них в нефтепереработке и нефтехимии, в том числе в качестве активного компонента в катализаторах крекинга.

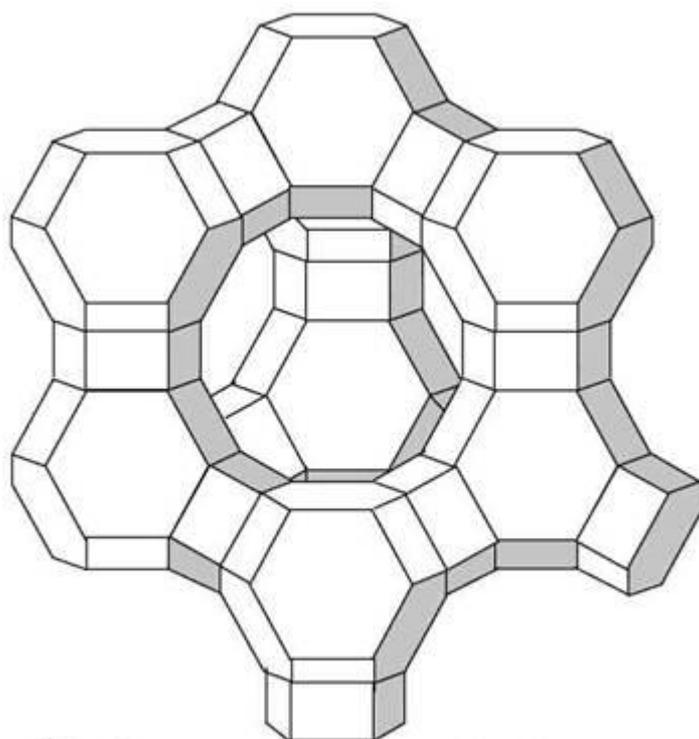


Рисунок 3.7 – Структура элементарной ячейки цеолита типа Y

Цеолиты СВК находят в последнее время самое широкое применение в нефтехимии как высокоэффективные катализаторы процессов гидрокрекинга, изомеризации, алкилирования и каталитической депарафинизации нефтяных фракций. В США они получили фирменное обозначение ZSM.

Модуль СВК цеолитов достигает величины 100-150 и выше. В качестве катионов при их синтезе используют тетраалкилзамещенные амины. Органические радикалы разрушаются при нагреве до 400°C, а вместо них остаются протоны, что и определяет высокую реакционную способность

СВК цеолитов. Вследствие низкого содержания алюминия они обладают очень высокой кислотностью, термической и термопаровой стабильностью. Значительная реакционная способность таких цеолитов и соответствующий размер пор позволяют проводить с их использованием селективный крекинг парафиновых углеводородов. Поэтому при включении цеолита ZSM-5 в катализаторы крекинга получаются бензины с максимальным октановым числом.

В настоящее время практически повсеместно отказались от использования в качестве катализаторов крекинга природных и синтетических алюмосиликатов, а также обычных цеолитов типа X и Y (с модулем до 4,0-4,5), так как они обладают относительно низкой термопаровой стабильностью и активностью. Для современных катализаторов типичен модуль цеолита типа Y выше 5,0. Такие цеолиты, называемые ультрастабильными, получают путем dealюминирования (удаление из кристаллической решетки атомов алюминия) обычных цеолитов типа Y с модулем 4,0-4,5 водяным паром или кислотами. При этом модуль может быть доведен до 6,0 и даже несколько выше.

Некоторые зарубежные фирмы (в частности Katalistiks) освоили новый способ dealюминирования с одновременным обогащением кристаллической решетки цеолита кремнием. Эту операцию осуществляют, используя определенные водные растворы соединений кремния. При этом модуль, например, цеолитов типа Y может быть увеличен до 30 и выше. Такие цеолиты обладают повышенной кислотностью и чрезвычайно термо- и паростойкие. Однако получение этих специфических цеолитов для катализаторов крекинга не всегда оправдывается с точки зрения экономики.

Цеолиты имеют ряд специфических свойств, использование которых дает возможность постоянно совершенствовать их. К ним относятся ионообменные свойства, термическая стабильность, кислотность и

регулярный размер пор, обуславливающий молекулярноситовое действие цеолитов.

Ионообменные свойства. Вследствие того, что алюмо-, кремнийкислородный каркас цеолитов имеет избыточный отрицательный заряд, его компенсируют катионы. Они слабо локализованы и могут обмениваться на другие катионы разной природы и валентности, что позволяет вводить в цеолиты каталитически активные элементы, а также изменять размеры входных окон в адсорбционные полости. Варьируя природой катионов и степенью обмена, можно синтезировать набор катализаторов и адсорбентов с самыми разнообразными свойствами. В реакциях обмена могут участвовать не только простые, но и сложные катионы. Единственное ограничение, относящееся к природе катиона, вводимого ионным обменом, связано с сохранением стабильности цеолита.

Цеолиты обычно синтезируют в натриевой форме. Однако наличие ионов натрия вызывает интенсификацию процесса дегидрирования углеводородов и снижает как выход, так и качество (октановое число) бензина (рис. 3.8). Поэтому в катализаторах крекинга катионы натрия замещают либо ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), в качестве которых используются лантан, гольмий, неодим, диспрозий и т.д., либо подвергают декатионированию (вводят протоны). Кроме усиления каталитической активности РЗЭ увеличивают термостойкость цеолита типа Y. Однако их необходимо вводить в оптимальном количестве (50-60%). Дальнейшее замещение натрия на РЗЭ в цеолите приводит к ухудшению эксплуатационных свойств катализаторов. Поэтому оставшийся натрий выводят из цеолита путем его декатионирования и таким образом получают его содержание в цеолите менее 2,0% (такие цеолиты имеют обозначение РЗЭНУ).

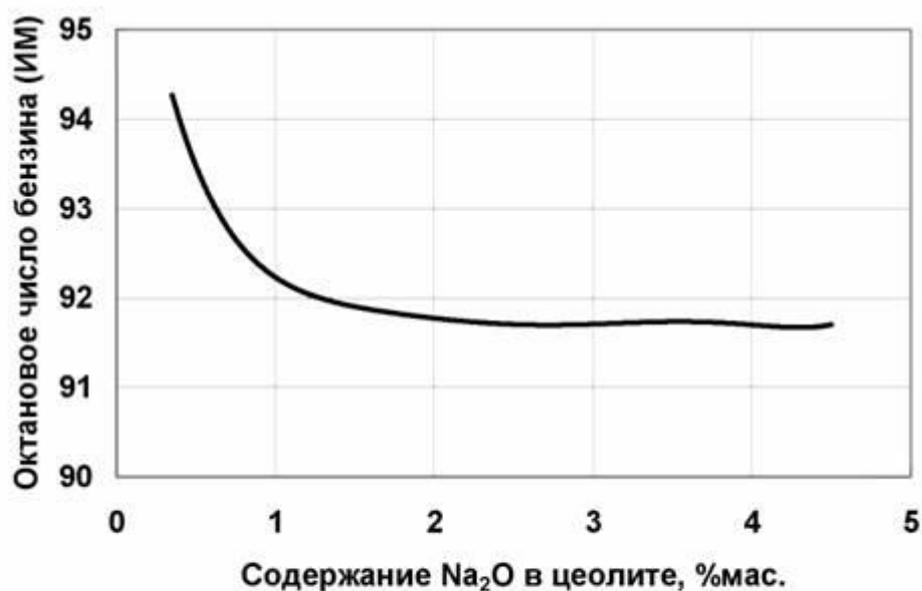


Рисунок 3.8 – Влияние содержания натрия в цеолите типа Y на октановое число бензина крекинга

стабильность. При медленном нагревании цеолитов в вакууме или токе инертного газа в интервале температур 100-250°C происходит постепенная десорбция молекул воды, приводящая к потере массы цеолита. Дальнейшее повышение температуры приводит к перемещению катионов из адсорбционной полости внутрь малых полостей (внутри содалитовой ячейки). Нагрев цеолитов до 700-1000°C вызывает разрыв химических связей, уплотнение структуры и разрушение их кристаллической решетки.

Структурная стабильность цеолитов типа Y повышается после обмена ионов натрия на многовалентные ионы (кальций, магний, лантан и т.п.). Термическая стабильность водородных форм цеолитов, полученных при обмене катионов на протон или при разложении катиона аммония, на несколько сотен градусов ниже, чем у исходных цеолитов.

Термическая стабильность цеолитов повышается также при постепенном удалении атомов алюминия из их кристаллической решетки (деалюминирование). Для их удаления из каркаса цеолита чаще всего используют сильноокислые растворы, хелатообразующие агенты и термопаровую обработку. Оптимальная степень удаления алюминия из

структуры цеолита составляет 25-50%. Цеолиты с большей термостабильностью и меньшим содержанием алюминия обладают и более высокой стабильностью к воздействию водяного пара.

Кроме стабильности каркаса цеолита, порог которой значительно выше температуры в генераторе (за исключением некоторых случаев, связанных с разогревом катализатора открытым пламенем при использовании специальных горелок при пуске промышленной установки), на постоянство каталитических свойств цеолита оказывает очень большое влияние присутствие на его поверхности ОН-групп, отвечающих за определенный тип кислотности. Они под действием высоких температур могут отрываться (реакция дегидроксилирования), что приводит к потере активности катализатора. На температуру дегидроксилирования оказывает влияние не только природа используемых в цеолите катионов, но и их содержание в нем.

Кислотные центры. В цеолитах имеются два типа кислотных центров, на которых протекают, в частности, реакции крекинга. К ним относятся бренstedовские (протонные) и льюисовские (апротонные) кислотные центры. Первые представляют собой протоны, связанные с каркасными атомами кислорода. В качестве вторых могут выступать катионы или трехкоординированные атомы алюминия, находящиеся в местах с дефицитом кислорода или в местах расположения катионов.

Высокотемпературная дегидратация (свыше 600°C) цеолитов типа У приводит к удалению гидроксильных групп и появлению льюисовских кислотных центров. Если температура прокаливания не превышает 600°C, то в присутствии молекул воды кислотные центры Льюиса могут превращаться в центры Бренстеда.

Молекулярноситовой эффект. Поскольку входные окна пор и полостей цеолитов по размерам соизмеримы с молекулами углеводородного сырья, цеолиты позволяют выделять определенные типы молекул из их смесей

различных форм, размеров и состава. С точки зрения катализа цеолитсодержащие катализаторы являются очень селективными, если активные центры расположены внутри их полостей и пор.

Молекулярноситовой эффект – способность цеолитов пропускать в свои поры и адсорбировать молекулы только определенных размеров и строения. Он в адсорбции наиболее часто используется в процессах выделения налканов (процессы получения жидких парафинов, изомеризации и депапафинизации бензиновых фракций, выделение пара-ксилола и т.д.). Молекулярноситовой эффект в катализе нашел значительное распространение при освоении производства СВК цеолитов (ZSM-5), которые являются составной частью некоторых катализаторов крекинга.

Модифицирование катализатора крекинга – это процесс введения в его состав дополнительных веществ, позволяющих улучшить отдельные свойства. Путем модифицирования катализаторов добиваются снижения содержания оксидов серы в газах регенерации, улучшают условия выжигания коксовых отложений, пассивируют тяжелые металлы, откладывающиеся в процессе эксплуатации катализатора, и повышают октановое число бензина.

2.2. УСТАНОВКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С ШАРИКОВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Установки каталитического крекинга с алюмосиликатным катализатором можно разделить на 4 типа:

- 1) со стационарным слоем таблетированного катализатора и реакторами периодического действия;
- 2) с плотным слоем циркулирующего шарикового катализатора, реактором и регенератором непрерывного действия;

3) с кипящим слоем циркулирующего микросферического или пылевидного катализатора, реактором и регенератором непрерывного действия;

4) с лифт-реактором.

Установка первого типа предназначена для периодического процесса. В ней имеется несколько реакторов, в каждом из которых за 30 мин происходит весь рабочий цикл: реакция крекинга, удаление нефтяных паров, регенерация катализатора, удаление воздуха и продуктов сгорания.

Установки каталитического крекинга со стационарным катализатором не получили большого распространения.

2.3. ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ СХЕМА

Описание функциональной схемы.

Установка каталитического крекинга с плотным слоем циркулирующего шарикового катализатора имеет два основных аппарата: реактор для непрерывного каталитического крекирования сырья и регенератор для непрерывного удаления кокса с поверхности катализатора.

Катализатор в виде шариков диаметром 3 - 5 мм пересыпается из бункера-сепаратора пневмоподъемника в бункер реактора и равномерно проходит плотным слоем реакционную зону, зону отделения продуктов крекинга и зону отпарки. После этого катализатор выводится из реактора, поступает в загрузочное устройство пневмоподъемника и по стояку поднимается дымовыми газами в бункер-сепаратор 1. Здесь дымовые газы отделяются и выбрасываются в атмосферу, а катализатор пересыпается в бункер регенератора, 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 пневмоподъемника и поднимается по катализаторопроводу в бункер-сепаратор 2. Катализаторная крошка отвеивается в сепараторе. Воздух в регенератор и транспортирующий дымовой газ в пневмоподъемник подаются при помощи воздуходувки и печей под давлением. Пар, получаемый в регенераторе, поступает паросборник, а далее расходуется на нужды установки.

Сырье подается насосом через теплообменник в печь где нагревается до температуры реакции и испаряется. Пары сырья поступают в реакционную зону реактора, 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. С верха колонны уходят пары бензина, водяные пары и жирный газ. Эта смесь после конденсации и охлаждения в конденсатор-холодильнике разделяется в сепараторе на бензин, воду и жирный газ. Газ при помощи компрессора выводится на устатку газодифракционирования, бензин частично подается насосом на орошение ректификационной колонны, балансовое количество бензина направляется на установку стабилизации. Легкий газойль (фракция 195-350°C) поступает из ректификационной колонны в отпарную колонну, где отпаривается водяным паром, после чего через холодильник выводится с установки. Тяжелый газойль (фракция выше 350 °C) откачивается с низа ректификационной колонны насосом и после охлаждения в теплообменнике и холодильнике также выводится с установки.

2.4. АППАРАТУРА

Реактор (рис.2.) отечественной установки каталитического крекинга производительностью 800 т/сутки по свежему сырью представляет собой цилиндрический аппарат из углеродистой стали с внутренней обкладкой из легированной стали диаметром около 4 метра и объемом реакционной зоны 30 - 50 м³. Днища реактора эллиптические. В центре верхнего днища имеется

штуцер для подачи катализатора из бункера, смонтированного над реактором. Высота реактора с бункером 41 метр. Штуцер соединяется с верхним распределительным устройством, которое посредством переточных труб равномерно распределяет катализатор по всему сечению реактора.

В верхнюю часть реактора через штуцеры вводятся пары сырья. Они равномерно контактируют с катализатором, двигаясь сверху вниз через реакционную зону. Под реакционной зоной находится сепарационное устройство для вывода продуктов реакции - гирлянда патрубков с прорезями, защищенными колпачками от попадания катализатора. Все патрубки нижним открытым концом соединяются со сборной камерой, из которой через штуцеры пары продукта удаляются из реактора. Ниже имеется зона отпарки адсорбированных на катализаторе паров углеводородов водяным паром, подаваемым через специальный штуцер. Закоксованный катализатор выводится из реактора через выравниватель потока.

Из реактора в регенератор катализатор перемещается при помощи дымового газа, а из регенератора в реактор - при помощи горячего воздуха. Нижняя часть пневмоподъемника, называемая дозатором, служит для попадания катализатора в поток газа. Скорость газовой струи с катализатором 14 - 20 м/с.

2.5. КОНТРОЛЬ И РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА

При установившемся режиме на определенном виде сырья необходимо контролировать и задерживать постоянными целый ряд технологических параметров: расход сырья на установку, температуру в реакторе и на выходе сырья из печи, степень закоксованности катализатора и др. Температура на выходе паров сырья из печи регулируется подачей топлива в печь, температура в реакторе и степень закоксованности катализатора - кратностью циркуляции катализатора, температуру выжига кокса в каждой секции регенератора - подачей воды в змеевики секций и подачей воздуха в

каждую секцию. Важное значение имеет контроль уровня катализатора в бункерах реактора, регенератора и пневмотранспорта, который основан на измерении диэлектрической постоянной катализатора.

5. ЭСКИЗ ОСНОВНОГО АППАРАТА

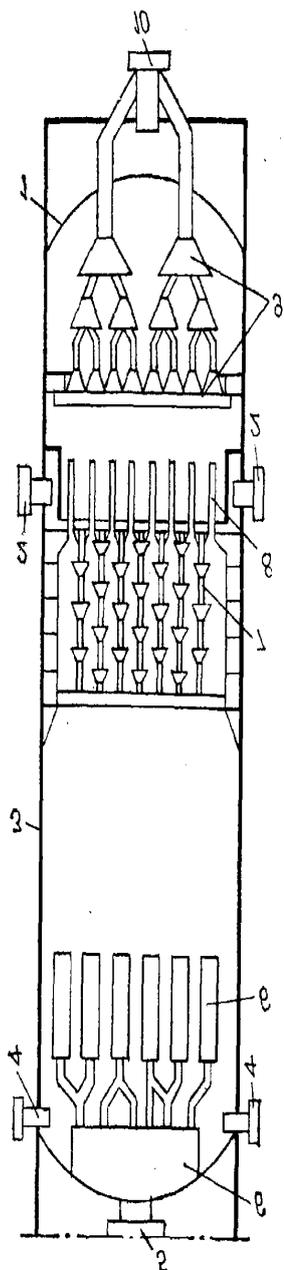


Рис. 2. Реактор установки каталитического крекинга с шариковым катализатором: 1 - днище; 2 - штуцеры для выхода паров; 3 - корпус; 4 - штуцеры для ввода сырья; 5 - штуцер для ввода катализатора; 6 - верхний распределитель катализатора; 7 - патрубки для отвода паров («гирлянды»); 8 - переточные трубы для катализатора; 9 - нижний распределитель катализатора; 10 - штуцер для вывода катализатора.

Глава III

Экспериментальная часть

УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА СЫРЬЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ ТЯЖЕЛЫХ ОСТАТКОВ

Трехступенчатый процесс экстракции остатков в сверхкритических условиях (процесс ROSE) и предназначен для получения деасфальтированного продукта, нефтяных: смол и пеков из отбензиненной нефти, вакуумных остатков и окисленных битумов. Деасфальтизат с низким содержанием металлов и низкой коксуемостью используют в процессах каталитического крекинга, гидроочистки или гидрокрекинга, направленных на углубление переработки нефти, а также в качестве масляного сырья.

Нефтяные смолы могут быть переработаны в более ценные продукты процессами гидроочистки, гидрокрекинга или коксования, использованы в качестве нефтезаводского топлива или смешаны с асфальтенами для выработки битумов.

Пек с высокими содержанием металлов в коксуемостью можно сжигать в виде твердого или жидкого топлива, а также использовать в качестве сырья процесса газификации для производства топливного газа. Пек может быть использован также в производстве битумов.

Схема установки, на которой в качестве растворителя применяют изо- или н-бутан, приведена на рисунке. Гудрон поступает в смеситель(1), где смешивается с несколькими объемами растворителя при повышенных температуре и давлении. Смесь далее поступает в сепаратор асфальтенов(3), где происходит разделение фаз. Пек с низа сепаратора прокачивают через теплообменник в испарительную камеру(6) и затем в отпарную колонну(7), где удаляют следы растворителя.

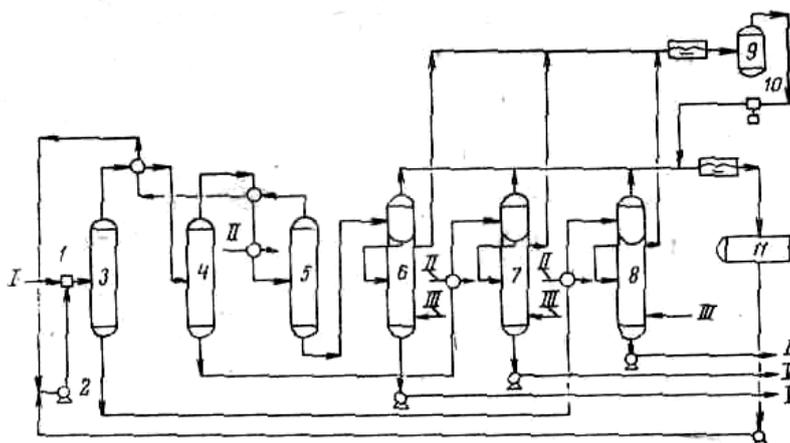


Схема установки деасфальтизации гудрона:

1 - смеситель; 2 - главный насос подачи растворителя; 3 - сепаратор асфальтенов; 4 - сепаратор нефтяных смол; 5 - сепаратор деасфальтизата; 6 - испарительная камера/отпарная колонна деасфальтизата; 7 - то же нефтяных смол; 8 - то же асфальтенов; 9 - отбойник компрессора; 10 - компрессор растворителя; 11 - уравнильный бак растворителя.

Линии; 1 - гудрон; II - теплоноситель; Ш - пар; IV - асфальтени; V - смолы; VI - деасфальтизат

Головной погон с верха сепаратора асфальтенов через теплообменник поступает в сепаратор смол(4), где в результате повышения температуры происходит разделение фаз. С низа сепаратора выводят нефтяные смолы, которые прокачивают через теплообменник, испаритель и отпарную колонну(7), где отделяют следы растворителя, а смолы выводят в товарный парк.

Головной погон из сепаратора смол(4) через два теплообменника направляют в сепаратор деасфальтизата(5), который здесь отделяют от растворителя и направляют далее в испаритель(6) и отпарную колонну(7), где удаляют следы растворителя. Растворитель в сверхкритическом состоянии

отбирают с верха сепаратора(4) и используют для подогрева сырья, поступающего в сепараторы смол и деасфальтизата(3,4), затем его подают в смеситель главным насосом растворителя.

Растворитель из испарителя конденсирует и собирают в уравнительном баке(11). Растворитель из отпарной колонны сжимают, конденсируют и тоже направляют в уравнительный бак. Добавочный растворитель подкачивают в систему из уравнительного бака, поддерживая таким образом постоянное давление в контуре экстракции.

Необходимое тепло установка получает от системы централизованного теплоснабжения.

Одной из основных проблем при увеличении производительности установки являлся унос капель продукта из испарителя и отпарной колонны в конденсатора и холодильники растворителя. В результате происходила частая забивка трубок и остановка для механической чистки. Проблема была решена путем установки небольших перегревателей на потоке отпаренного растворителя, что исключило вспенивание в отпарной колонке, в которой были также установлены каплеотбойники, исключившие капельный унос.

Второй проблемой была частая забивка подогревателя спеченными асфальтенами», в результате чего в течение примерно одного месяца происходило значительное уменьшение теплопередачи. Был установлен второй теплообменник, который включается в работу без перерыва в работе установки. Очистку трубного пучка, осуществляют при высоком давлении немедленно после его извлечения.

Установка удовлетворительно эксплуатируется производительностью 890 м³/сут, которая в настоящее время ограничена производительностью насосов сырья и деасфальтизата.

Данные по выходу и показателям качества продуктов, получаемых в процессе, приведены в таблице, при этом расход водяного пара (1,0 МПа) составляет 1,13 т/ч, электроэнергии- 635 кВт-ч, топлива -25,8 ГДж/ч.

Деасфальтизат смешивают с атмосферным и вакуумным газойлем и направляют на установку каталитического крекинга. Содержание металлов в этой смеси из-за включения в нее деасфальтизата увеличивается. Содержание в равновесном циркулирующем катализаторе крекинга никеля и ванадия составляет 0,2 и 0,35%, соответственно. Для уменьшения отрицательного влияния этих металлов на катализатор в сырье каталитического крекинга подают соединения сурьмы. Как установлено, деасфальтизат легко крекируется, однако наряду с высоким выходом бензина он дает повышенный выход кокса ■ газа.

Благодаря эксплуатации установки деасфальтизации существенно возрастает гибкость и рентабельность в целом, можно перерабатывает широкий круг нефтей, что позволяет удовлетворять изменяющийся спрос на нефтепродукты.

Выход в качество продуктов установки деасфальтизации гудрона
(производительность 890 м³/ч, растворитель - изобутан)

Показатели	Сырье	Деасфаль- тизат	Нефтяные смолы	Асфальте- ны
Выход, % мас	100	71,6	5,1	23,3
% об.	100	74,0	5,0	21,0
Плотность (15 ⁰ С)	0,983	0,951	1,007	1,089
Содержание азота, % мас.	0,53	0,38	0,53	0,98
Содержание серы, % мас.	0,85	0,66	1,07	1,38
Коксуемость по Конрадсону, % мас.	13,3	4,9	19,5	38
Содержание металлов, мг/кг:				
никель	45	7	45	160
ванадий	100	14	53	375
Температура размягчения по Киш, ⁰ С	22,2	-	-	103,3
Вязкость, сПа (при темпе- ратуре, ⁰ С)	405 (83)	381 (66)	389 (121)	415 (207)
	174 (110)	63 (102)	176 (138)	115 (243)

Выводы

1. Рассмотрены процессы термической и каталитической переработки нефти и нефтепродуктов. Выявлено, что каталитический крекинг является наиболее перспективным процессом переработки нефти и тяжелых нефтепродуктов.
2. Изучены катализаторы и механизм каталитического крекинга. Наиболее распространенной теорией, объясняющей механизм каталитического крекинга на алюмосиликатных катализаторах является теория карбоний иона.
3. Выявлено, что количество и качество получаемых продуктов, а также количества образующегося кокса зависят как от качества сырья так и от параметров процесса.
4. Установлено, что экстракция гудрона изо или Н- бутаном снижает присутствие никеля и ванадия до 0,2 и 0,35 % соответственно. Добавление в сырье соединения сурьмы уменьшает отрицательное влияние этих металлов на катализатор.