

3 Каталитические процессы вторичной переработки нефтяных фракций. Гетеролитические процессы

3.1 Каталитический крекинг (КК).

3.2 Алкилирование.

3.3 Производство метилтретбутилового эфира (МТБЭ).

3.1 Каталитический крекинг

Основное целевое назначение каталитического крекинга (КК) – производство высокооктанового бензина (с максимально высоким выходом до 50 % и более) и ценных сжиженных газов. Газы – это сырьё для последующего производства высокооктановых компонентов бензинов изомерного строения – алкилата и МТБЭ, а также сырья для нефтехимических производств.

Получающийся в процессе легкий газойль используется обычно как компонент дизельного топлива, а тяжёлый газойль с высоким содержанием полициклических аренов – как сырьё для производства технического углерода или высококачественного электродного кокса (игольчатого).

В *качестве сырья* в процессе каталитического крекинга традиционно *используется вакуумный газойль* (дистиллят) широкого фракционного состава 350–500 °С, иногда используют газойлевые фракции термодеструктивных процессов, гидрокрекинга, рафинаты процессов деасфальтизации мазутов и гудронов, полупродукты масляного производства и др.

В последние годы в мировой нефтепереработке наблюдается тенденция к непрерывному утяжелению сырья. Поэтому на современных зарубежных установках перешли к переработке глубоковакуумных газойлей (540-620 °С). На специально спроектированных установках КК подвергают переработке также остаточное сырьё: мазуты, гудроны или их смеси с дистиллятным сырьём без или после предварительного облагораживания гидроочисткой (ГО), деасфальтизацией (ДА) или деметаллизацией.

Всю совокупность показателей, характеризующих качество сырья, по степени влияния на процесс КК условно можно подразделить на следующие 3 группы:

1) показатели, влияющие на выход (т.е. на материальный баланс) и качество продуктов крекинга: фракционный и групповой химический состав и содержание гетероорганических соединений;

2) показатели, влияющие на обратимую дезактивацию катализатора, такие как плотность, коксуемость и содержание серно-кислотных смол;

3) показатели, влияющие на необратимую дезактивацию катализатора: содержание металлов, прежде всего ванадия и никеля.

По фракционному составу к сырью процесса предъявляются следующие требования:

- практически полное отсутствие бензино-лигроиновых фракций, поскольку в условиях крекинга они претерпевают незначительные превращения, к тому же нерационально загружают реакционный аппарат и отрицательно влияют на ОЧ (октановое число) бензина;

- ограниченное (до 10 %) содержание фракций, выкипающих до 350 °С;
- ограниченная $t_{\text{КК}}$ (500-620 °С), что обусловливается концентрированием в высококипящих фракциях коксогенных компонентов сырья (смола и асфальтенов) и гетероорганических соединений и металлов.

Групповой химический состав сырья более значительно влияет на выход и качество продуктов КК. В большинстве вакуумные газойли, направляемых на КК, в зависимости от типа исходной нефти, содержание в них групповых компонентов колеблется в довольно широких пределах: парафиновых 15–35 %, циклоалкановых 20–40 % и ароматических 15–60 %.

Наилучшим для КК по выходу целевых продуктов (бензина и сжиженных газов) является сырье с преобладанием парафиновых и циклоалкановых углеводородов. Полициклические арены и смолы сырья в условиях крекинга дают мало бензина и много тяжёлых фракций и кокса. Сернистые и кислородные соединения однотипного по химическому составу сырья не оказывают существенного влияния на материальный баланс КК, но ухудшают качество продуктов. Однако следует отметить, что с увеличением содержания гетероорганических соединений в сырье, как правило, одновременно повышается содержание в нем полициклических углеводородов и смол.

К компонентам, обратимо дезактивирующим катализаторы крекинга, относят полициклические арены, смолы, асфальтены и азотистые соединения сырья. Об обратимой дезактивирующей способности сырья можно косвенно судить по плотности, а количественно - по коксуемости, определяемой по Конрадсону. Как правило, чем выше коксуемость сырья, тем больше выход кокса на катализаторе.

Обычно на установках КК преимущественно перерабатывают типовое сырье (вакуумный газойль 350-500 °С) с коксуемостью не более 0,3-0,5 % масс. Если регенератор имеет запас мощности по массе сжигаемого кокса, то может быть использовано сырье с коксуемостью до 2-3 % масс. На специальных установках, предназначенных для крекинга остаточного сырья и имеющих системы отвода тепла из регенератора, допускается коксуемость сырья до 5 % масс.

Обратимыми ядами для *алюмосиликатных катализаторов* являются азотистые основания: они прочно адсорбируются на катализаторных активных центрах и блокируют их. При одинаковых основных свойствах большее дезактивирующее воздействие на катализатор оказывают азотистые соединения большей молекулярной массы. После выжига кокса активность отравленного азотистыми основаниями катализатора полностью восстанавливается. *Цеолитсодержащие катализаторы*, благодаря

молекулярно-ситовым свойствам, отравляются азотом в значительно меньшей степени, чем аморфные алюмосиликатные.

Металлорганические соединения, содержащиеся преимущественно в высококипящих и особенно остаточных фракциях нефти, относят к необратимо дезактивирующим компонентам сырья крекинга. Блокируя активные центры катализатора, они отрицательно влияют не только на его активность, но и на селективность. Так, по мере увеличения содержания никеля и ванадия, являющихся дегидрирующими металлами, в продуктах крекинга интенсивно возрастает выход сухих газов, а выход бензина существенно снижается.

На установках КК, на которых не предусмотрены специальные приемы по улавливанию или пассивации отравляющего действия металлов, содержание их в сырье нормируется не более 2 г/т.

Для переработки сырья с коксуемостью более 10 % масс. и содержанием металлов 10-30 г/т и более требуется обязательная его предварительная подготовка.

Катализаторы каталитического крекинга - сложные многокомпонентные системы, состоящие:

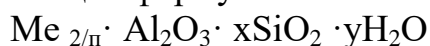
- 1) из матрицы (носителя);
- 2) активного компонента - цеолита;
- 3) вспомогательных активных и неактивных добавок.

Матрица катализаторов выполняет функции как носителя - поверхности, на которой затем диспергируют основной активный компонент - цеолит и вспомогательные добавки, так и слабого кислотного катализатора предварительного (первичного) крекирования высокомолекулярного исходного нефтяного сырья. В качестве материала *матрицы* преимущественно применяют *синтетический аморфный алюмосиликат* с высокой удельной поверхностью и оптимальной поровой структурой, обеспечивающей доступ для крупных молекул крекируемого сырья.

Аморфные алюмосиликаты являлись основными промышленными катализаторами каталитического крекинга до разработки цеолитсодержащих катализаторов.

Активным компонентом катализаторов КК является цеолит, который позволяет осуществлять вторичные каталитические, превращения углеводородов сырья с образованием конечных целевых продуктов.

Цеолиты представляют собой алюмосиликаты с трехмерной кристаллической структурой общей формулы:



где p - валентность катиона металла Me ;

x - мольное соотношение оксидов кремния и алюминия, называемое силикатным модулем;

y - число молей воды.

Типичные вспомогательные добавки:

а) в качестве промоторов, интенсифицирующих регенерацию закоксованного катализатора, чаще всего применяют платину, нанесенную в малых количествах ($< 0,1\%$ масс.) непосредственно на ЦСК или на окись алюминия с использованием как самостоятельной добавки к ЦСК. *(Применение промоторов окисления на основе Pt позволяет значительно повысить полноту и скорость сгорания кокса, что не менее важно, существенно понизить содержание монооксида углерода в газах регенерации, тем самым предотвратить неконтролируемое загорание СО над слоем катализатора, приводящее к прогару циклонов, котлов-утилизаторов и другого оборудования (из отечественных промоторов окисления можно отметить КО-4, КО-9, Оксипром-1 и Оксипром-2));*

б) с целью улучшения качества целевых продуктов в последние годы стали применять добавки на основе ZSM-5, повышающие ОЧ бензинов на 1 - 2 пункта;

в) для снижения дезактивирующего влияния примесей сырья на ЦСК применяют технологию КК с подачей в сырье специальных пассиваторов металлов, представляющих собой металлоорганические комплексы сурьмы, висмута, фосфора или олова, которые переводят металлы в неактивное состояние. *(Сущность эффекта пассивации заключается в переводе металлов, осадившихся на катализаторе, в неактивное состояние, например, в результате образования соединений типа шпинели. Пассивирующий агент вводят в сырье в виде водо- или маслорастворимой добавки. Подача пассиваторов резко снижает выход кокса и водорода, увеличивает выход бензина и производительность установки (в настоящее время пассиваторы применяют на 80 % установок КК остатков в США и около 50 % установок в Западной Европе));*

г) в последние годы внедряется ЦСК с твердой добавкой - ловушкой ванадия и никеля, содержащиеся оксиды Са, Mg, титанат бария и другие, адсорбирующие в 6 - 10 раз больше металлов, чем сам катализатор;

д) при КК негидроочищенного сырья образуются (в регенераторе) оксиды серы и азота, отравляющие атмосферу. Для их улавливания в состав ЦСК вводят твердую добавку MgO или CaO, в результате катализатор становится переносчиком оксидов серы из регенератора в реактор по схеме:

в регенераторе: $\text{MgO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{MgSO}_4$;

в реакторе: $\text{MgSO}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$;

или $2\text{MgSO}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{MgO} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$.

Образующийся сероводород, выводимый из реактора вместе с продуктами крекинга, будет извлекаться затем из газов аминной очисткой;

ж) для повышения механической прочности ЦСК в состав аморфной матрицы дополнительно вводят тонкодисперсную окись алюминия (α -форму). Кроме того, для снижения потерь катализатора от истирания и уменьшения коррозии аппаратуры в системах катализатора в циркулирующий

катализатор вводят смазывающие порошки из смеси окиси магния, карбоната и фосфата кальция, иногда титаната бария. Эти добавки взаимодействуют при высокой температуре с поверхностью катализатора, в результате чего на ней образуется глянец, способствующий снижению истирания.

На отечественных установках с движущимся слоем шарикового катализатора применялись и продолжают пока применяться шариковые катализаторы (АШНЦ-3 (без РЗЭ), АШНЦ-6, Цеокар-2 и Цеокар-4 (все с РЗЭ)).

подавляющую часть катализаторов КК производят по традиционной технологии «со связующим», используя в стадии нанесения синтезированного цеолита на поверхность носителя (алюмосиликата) связующий компонент. Затем осуществляют стадии распылительной сушки, ионного обмена термохимической обработкой, нанесения промоторов, вспомогательных добавок, прокали, компаундирования и т. д.

Основы управления процессам каталитического крекинга

Результаты КК определяются в целом такими показателями, как глубина превращения (конверсии) сырья, выход целевых продуктов и их качество.

Под глубиной превращения сырья принято понимать суммарный выход продуктов, отличающихся от исходного сырья фракционным составом. При крекинге традиционного сырья – вакуумного газойля (фракция 350–500 °С) – такими продуктами являются газ + бензин + дизельная фракция (ЛГ) + кокс. Тяжёлый газойль (ТГ), выкипающий в тех же температурных пределах, что и сырьё, обычно принимают как непревращённую часть сырья, хотя он отличается от последнего по химическому составу.

Целевыми продуктами процесса являются бензин и сжиженный газ. Кокс фигурирует в материальном балансе процесса (вместе с потерями), но не выводится из установки и полностью сгорает в регенераторе, обеспечивая тепловой баланс реакторного блока.

Требуемые глубина конверсии сырья и качество целевых продуктов КК достигаются управлением технологическим процессом посредством регулирования его *оперативными параметрами*.

К *нерегулируемым параметрам* КК можно отнести качество сырья, качество катализатора (его индекс активности, тип и конструкцию реакционных аппаратов, обеспечивающие заданный в соответствии с проектом технологический режим и производительность по сырью).

К *оперативным, т.е. регулируемым*, относят обычно те параметры, которые входят в кинетические уравнения (или математические модели) химико-технологических процессов. Оперативными параметрами реактора является температура в зоне крекинга, время контакта сырья с катализатором, кратность циркуляции катализатора и коэффициент рециркуляции остатка крекинга. Варьирование оперативных параметров КК (t , τ и $K_{цк}$) весьма заметно влияет на выходные показатели процесса – материальный баланс и качество продуктов.

Вместо *времени контакта* τ на практике более часто употребляется термин «объемная» или «массовая скорость подачи сырья» - отношение количества сырья, подаваемого в реактор в единицу времени, к количеству (объему или массе) катализатора в реакторе.

Кратность циркуляции катализатора $K_{цк}$ - параметр, употребляемый только к каталитическим процессам, осуществляемым с циркуляцией катализатора между реактором и регенератором. $K_{цк}$ определяется как отношение количества катализатора к сырью, подаваемым в реактор в единицу времени. По кинетическому признаку $K_{цк}$ характеризует концентрацию катализатора в реагирующей системе: чем выше $K_{цк}$, тем на большей реакционной поверхности катализатора осуществляется гетерогенная каталитическая реакция. Величина $K_{цк}$ влияет и на тепловой баланс реакторного блока.

Наиболее легко регулируемым и значимым параметром КК является *температура*. С повышением температуры, скорости всех реакций крекинга возрастают пропорционально их энергиям активации по закону Аррениуса, т. е. температурным коэффициентом реакции. В процессе крекинга одновременно с каталитическими реакциями могут протекать и нежелательные термические реакции (энергия активации которых выше, чем для каталитических реакций).

При варьировании оперативными параметрами процесса КК выходные показатели будут изменяться по сложным и часто экстремальным зависимостям. Это обуславливает необходимость оптимизации технологических параметров с целью достижения максимального выхода целевых продуктов высокого качества.

Типы реакторов. На глубину конверсии сырья в значительной степени оказывает влияние газодинамический режим контактирования сырья с катализатором, осуществляемый в реакторах различных типов.

В реакторах с движущимся слоем шарикового катализатора, массо - и теплообмен осуществляют фильтрацией прямого тока в режиме, близком к идеальному вытеснению, т.е. в реакторе интегрального типа.

(К недостаткам реакторов этого типа следует отнести:

- катализ проводят на поверхности крупнозернистого катализатора, что отдаляет процесс от чисто кинетической области реагирования;
- при прямотоке, в отличие от противотока, завершающую стадию крекинга осуществляют на поверхности закоксованного катализатора после потери им первоначальной активности;
- большое время контакта в реакторах этого типа (исчисляемое десятками минут) приводит к ухудшению селективности крекинга в результате интенсивного протекания вторичных реакций).

В реакторах с псевдооживленным (кипящим) слоем микросферического катализатора катализ, тепло - и массообмен осуществляют при идеальном перемешивании реагентов с катализатором в режиме, характерном для безградиентных реакторов (т.е. дифференциального типа).

Достоинства реакторов:

- высокую удельную производительность;

- легкость транспортирования микросферического катализатора и регулирования технологического режима;
- осуществление процесса в области близкой к чисто кинетической;
- отсутствие байпасных участков и градиента температуры в кипящем слое и некоторые другие.

Недостатки реакторов с кипящим слоем:

- неравномерность времени пребывания сырья в зоне реакции, в результате некоторая часть сырья подвергается чрезмерному крекированию до газа и кокса, а другая часть - легкому крекингу;
- среднее фиктивное время контакта хотя и меньше, чем в реакторах с движущимся слоем шарикового катализатора, но недостаточно малое (3 - 15 мин.), чтобы обеспечить максимально высокую селективность крекинга.

Реакторы КК перечисленных выше 2 типов в последние годы постепенно вытесняются более совершенными типами - прямоточными реакторами с восходящим потоком газо-катализаторной смеси (*лифт-реактор*). По газодинамическим характеристикам этот реактор приближается к реакторам идеального вытеснения (т.е. интегрального типа), более эффективным по сравнению с реакторами с псевдоожиженным слоем катализатора. При этом время контакта сырья с ЦСК благодаря высокой активности катализатора снижается в лифт - реакторе примерно на 2 порядка (до 2-6 с). Высокая термостабильность современных катализаторов (редкоземельных обменных форм цеолитов или бесцеолитных ультрастабильных и др.) позволяет проводить реакции крекинга при повышенных температурах и исключительно малом времени контакта, т. е. осуществить высокоинтенсивный («скоростной») жесткий крекинг (подобно процессам пиролиза).

Регенераторы предназначены для непрерывной регенерации закоксованного катализатора путем выжигания кокса кислородом воздуха при температуре 650–750 °С. На установках с движущимся слоем катализатора регенерацию шарикового катализатора проводят в многосекционном аппарате, снабженном для снятия избытка тепла водяными змеевиками, соединенными с котлом-утилизатором.

Регенерацию закоксованного катализатора на установках с микросферическим катализатором осуществляют в аппаратах с псевдоожиженным слоем.

При выжиге кокса выделяется большое количество тепла (25000 - 31500 кДж/моль, т.е. 6000 - 7500 ккал/кг кокса). Углерод кокса сгорает до СО и СО₂, причем их соотношение зависит от химического состава катализатора и реакционной способности кокса. При значительной концентрации СО возможно возникновение его неконтролируемого догорания над слоем катализатора, что приводит к прогару оборудования. Введением в состав катализатора небольших добавок промоторов окисления устраняют образование СО. При этом возрастает экзотермичность горения кокса. Тепло, выделяющееся при регенерации, частично выводят газами регенерации, а большую часть расходуют на разогрев гранул катализатора.

На установках КК сырья с высокой коксуемостью регенерацию катализатора осуществляют в двухступенчатых регенераторах, снабженных холодильником для снятия избыточного тепла. Это позволяет отдельно регулировать температурный режим, как в регенераторе, так и в реакторе.

Технология каталитического крекинга. Подготовка (облагораживание) сырья каталитического крекинга осуществляется с целью снижения содержания металлов и коксогенных компонентов в сырье.

Последующая каталитическая переработка сырья должна быть более экономичной, т.е. без чрезмерного расхода дорогостоящего катализатора и при умеренных габаритах регенератора. В настоящее время из процессов подготовки (облагораживания) сырья КК применяется каталитическая ГО (гидроочистка) преимущественно вакуумного газойля и более тяжелого сырья с ограниченным содержанием металлов.

Достоинства комбинированной каталитической переработки с предварительной гидроочисткой сырья каталитического крекинга:

- существенно снижается содержание сернистых и азотистых соединений во всех жидких продуктах КК и содержание оксидов серы в газах регенерации, в результате отпадает необходимость в их облагораживании и снижаются выбросы вредных газов в атмосферу;

- полициклические арены и смолы сырья при ГО подвергаются частичному гидрокрекингу (ГК) с образованием алкилареновых углеводородов с меньшим числом колец, в результате снижается коксообразование;

- существенно снижается содержание металлов в гидроочищенном сырье, что снижает расход катализаторов;

- при КК гидроочищенного сырья увеличивается выход целевых, более высокого качества, продуктов и снижается выход газойлей и кокса.

К недостаткам комбинированной переработки следует отнести увеличение капитальных и эксплуатационных затрат и возможность переработки сырья с ограниченным содержанием металлов.

К некаталитическим процессам подготовки сырья для КК не предъявляются ограничения по содержанию металлов, что позволяет значительно расширить ресурсы сырья за счет вовлечения остаточных видов сырья. Но они характеризуются повышенными капитальными и эксплуатационными затратами, из-за чего сдерживается их широкое применение в современной нефтепереработке.

Из внедренных в промышленном масштабе в нефтепереработке методов некаталитической подготовки остаточных видов сырья следует отметить процессы сольвентной и термоадсорбционной деасфальтизации (ДА) и деметаллизации.

Сольвентная ДА с использованием в качестве растворителей пропана, бутана, пентана или легкого бензина (C_5-C_6) подобна пропановой ДА гудронов, применяемой в производстве смазочных масел. В этих процессах наряду с ДА и обессмоливанием достигаются одновременно деметаллизация,

а также частичное обессеривание и деазотирование ТНО (тяжёлые нефтяные остатки), что существенно облегчает последующую их каталитическую переработку.

В процессах *термоадсорбционной деасфальтизации и деметаллизации* (ТАДД) облагораживание ТНО достигается за счет частичных термодеструктивных превращений углеводородов и гетероорганических соединений сырья и последующей адсорбции образовавшихся смол, асфальтенов и карбоидов, а также металлов, сернистых и азотистых соединений на поверхности дешевых адсорбентов. В отличие от сольвентной ДА, в процессах ТАДД тяжёлых нефтяных остатков не образуется такого трудноутилизируемого продукта, как асфальтит.

Процесс осуществляется на установке, аналогичной установке КК с лифт-реактором.

(Знать! Технологическая схема установки КК с прямоточным лифт – реактором)

Контрольные вопросы

1. Каково целевое назначение каталитического крекинга? Этапы развития этого процесса.
2. Каково влияние фракционного и химического состава сырья на процесс каталитического крекинга?
3. Какие процессы облагораживания сырья каталитического крекинга, применяются в современной мировой нефтепереработке?
4. Краткая характеристика процессов облагораживания сырья каталитического крекинга, применяются в современной мировой нефтепереработке.
5. Дать характеристику цеолитам и промышленным катализаторам крекинга.
6. Преимущества продуктов каталитического крекинга перед термическим процессом.
7. Влияние оперативных параметров на качество и материальный баланс каталитического крекинга.
8. Разновидности (по аппаратному оформлению) современных процессов каталитического крекинга. Их достоинства и недостатки.
9. Принципиальная технологическая схема установки каталитического крекинга с лифт – реактором.