**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА**

Дюсембинова Адина Сагдатовна

Специальность 18.02.09 «Переработка нефти и газа»,

Частное профессиональное образовательное учреждение «Газпром техникум Новый Уренгой»

Аннотация

Цель представленной статьи - провести анализ состояния использования процесса каталитического крекинга в настоящее время. Задачи исследования являются: анализ состояния использования процесса каталитического крекинга, исследование существующей обстановки, выявление проблем. Методология исследования – анализ научной литературы по заданной проблеме, а также практического отечественного опыта. Актуальность исследования: установка каталитического крекинга даёт большое количество бензиновой фракции с высоким октановым числом и дизельной фракции с низким содержанием серы, а также сырьё для производства полимеров и эфиров. За этими установками стоит будущее нефтепереработки. Объект исследования – каталитический крекинг. Предмет исследования – состояние и тенднции каталитического крекинга.

Ключевые слова: каталитический крекинг, нефть, нефтепереработка, вакуумный газойль, бензин, дизельное топливо.

Механизм и химизм каталитического крекинга

  Из изложенных выше закономерностей катализа и анализа физикохимических свойств катализаторов и сырья крекинга можно констатировать, что:

− химические превращения крекируемого сырья осуществляютсяn по карбений-ионному механизму посредством хемосорбции молекул углеводородов к поверхности катализатора, состоящего из слабоактивной крупнопористой матрицы из алюмосиликата и из активного компонента — цеолита;

− оба участника каталитической реакционной системы характеризуются неоднородностью по реакционной способности: неоднородность поверхности катализатора обусловливается наличием каталитических центров различной силы кислотности, следовательно, активности, а сырье крекинга неоднородно по молекулярной массе и химическому составу;

− каждый акт хемосорбции осуществляется обменом протоном между катализатором и реактантом, причем нет принципиальной разницы между протонами, отщепляемыми из цеолита или из алюмосиликата. Процесс хемосорбции может начаться с отрыва протона на одних центрах и закончиться с возвратом протона на другие центры катализатора. Следовательно, в каталитическом химическом процессе может иметь место миграция хемосорбированных молекул по поверхности катализатора;

− каталитический процесс может осуществляться посредством точечной или мультиплетной (особенно реакции скелетной изомеризации) хемосорбции; более вероятно, что за один акт хемосорбции химическая реакция не завершается с образованием конечного продукта: она осуществляется многостадийно, т. е. по цепному механизму, через образование и последующие превращения промежуточных веществ;

  Химические превращения углеводородов крекируемого сырья, протекающие по карбений-ионному цепному механизму на поверхности ЦСК, можно представить в целом в следующей последовательности.

Первичные мономолекулярные реакции крекинга и деалкилирования (распад по С–С-связи) высокомолекулярных молекул исходного сырья с образованием низкомолекулярных (н. м.) углеводородов:

а) крекинг парафинов с образованием н. м. парафина и олефина:

СnH2n+2 → CmH2m + CpH2p+2 ;

б) крекинг олефинов с образованием н. м. олефинов:

СnH2n → CmH2m + CpH2p ;

в) деалкилирование алкилароматических углеводородов:

ArCnH2n+1 → ArH + CnH2n → ArCmH2m–1 + CpH2p ;

г) крекинг нафтенов с образованием олефинов:

ц-СnН2n → CmH2m + CpH2p ,

где n = m + р.

  Первичные реакции распада могут осуществляться либо термически по радикально-цепному механизму, либо каталитически на апротонных (льюисовских) центрах алюмосиликатной матрицы ЦСК: RH + L → R+ + LH– R+ → н. м. олефин + R+' R+' + LH → R'H + L или R+' → H+ + олефин

Вторичные бимолекулярные реакции углеводородов на поверхности цеолита с участием карбений-ионов, образующихся преимущественно присоединением протона к олефину (инициирование цепи):



  Различие по реакционной способности образующихся карбкатионов обусловливает вероятные направления превращений и степень участия их в дальнейших реакциях. Установлено, что стабильность карбениевых ионов возрастает в ряду:

 СН3 < +С2Н5 < + первичный < вторичный < третичный.

  Третичный карбениевый ион является самым стабильным. Именно этим обусловлен высокий выход изопарафиновых углеводородов, особенно изобутана, при каталитическом крекинге.

  Реакции развития цепи включают следующие наиболее характерные реакции карбениевых ионов: распад С–С-связи, перенос гидридиона (Н-перенос), изомеризацию, циклизацию, дециклизацию, деалкилирование, алкилирование, полимеризацию, поликонденсацию и др.

  Обрыв цепи превращений карбениевых ионов происходит возвратом протона к поверхности катализатора или отнятием электрона от центров Льюиса.

  Распад С–С-связи карбений-иона является одной из наиболее важных целевых реакций, приводящих к образованию низкомолекулярных топливных фракций и С3–С4 углеводородов в газах каталитического крекинга.

  Установлено, что лучшими гидридными донорами являются нафтены, полициклические нафтены или нафтено-ароматические углеводороды, изоалканы и даже олефины. Энергетически более выгоден отрыв гидрид-иона от третичного, затем вторичного и менее выгоден от первичного углеродного атома. Нафтеновые, алкилароматические и изопарафиновые углеводороды часто содержат третичные атомы углерода и поэтому интенсивно участвуют в реакциях Н-переноса. Активными акцепторами гидрид-ионов являются наименее стабильные высокореакционноспособные карбений-ионы или углеводороды, содержащие несколько π-связей, например диолефины. Именно Н-перенос обусловливает повышенные выход топливных фракций и химическую стабильность бензинов каталитического крекинга.

  Алкилирование и полимеризация — реакции, противоположные крекингу, протекают по карбений-ионному механизму. При температурах ниже 400 °С они доминируют над крекингом, а при высоких температурах равновесие смещается в сторону деалкилирования и деполимеризации.

  Конденсация ароматических углеводородов, дающая соединения с более высокой молекулярной массой, вплоть до кокса, характерна для каталитического крекинга. При этом ареновый карбений-ион вступает в последовательные реакции присоединения (конденсации) к ароматическим углеводородам и Н-переноса. Процесс конденсации вследствие высокой стабильности полициклического аренового карбений-иона может продолжаться до обрыва цепи:



  Коксообразование. При осуществлении реакций углеводородов на кислотных катализаторах образуется углеродистый материал, называемый коксом, который не десорбируется с поверхности катализатора. Этот материал имеет атомное отношение водорода к углероду от 0,3 до 1,0 и спектроскопические характеристики, аналогичные таковым для полициклических ароматических соединений.

  При крекинге ароматических углеводородов кокс получается более обогащенным углеродом, чем при крекинге парафинистого сырья. В составе кокса крекинга сернистого нефтяного сырья всегда содержится сера. В среднем отношение содержания серы в коксе к ее содержанию в сырье крекинга близко к единице.

  Вследствие экранизации активных центров ЦСК коксовыми отложениями активность катализатора крекинга быстро снижается. Эта дезактивация является обратимой, так как после окислительной регенерации первоначальная активность практически полностью восстанавливается. При этом тепло регенерации полезно используется для обеспечения теплового баланса в системе. Кроме того, образующийся при выводе из сырья избытка углерода водород полезен в реакциях Н-переноса, тем самым для увеличения выхода бензина на сырье и повышения его химической стабильности.

 Из сопоставления качества продуктов можно указать на следующие преимущества каталитического крекинга на ЦСК перед термическим:

− каталитический процесс протекает более селективно и приводит к преимущественному образованию С3–С4 углеводородов в газах, в то время как в газах термического крекинга преобладают С1–C2 углеводороды;

− благодаря более интенсивному протеканию реакций изомеризации (двойных связей и скелетной) и ароматизации в продуктах каталитического крекинга содержится значительно больше алканов и алкеновизостроения и ароматических углеводородов;

− в продуктах каталитического крекинга благодаря реакциям Н-переноса отсутствуют диолефины и содержится значительно меньше моноолефинов;

− каталитический процесс позволяет получить бензины с более высокими октановым числом и химической стабильностью и большим выходом.

Характеристика сырья для каталитического крекинга.

Каталитический крекинг — один из важнейших процессов, обеспечивающих глубокую переработку нефти. Первым промышленным процессом каталитического крекинга стал процесс Гудри, названный в честь французского инженера. Основное достоинство процесса — большая эксплуатационная гибкость: возможность перерабатывать различные нефтяные фракции с получением высокооктанового бензина и газа, богатого пропиленом, изобутаном и бутенами; сравнительная легкость совмещения с другими процессами, например, с алкилированием, гидрокрекингом, гидроочисткой, адсорбционнойй очисткой, деасфальтизацией и т. д. Для глубокой переработки нефти с целью производства бензина решающее значение имеет каталитический крекинг, позволяющий из малоценного тяжелого сырья получать высококачественный компонент автобензина с октановым числом 85-93 (ИМ). За длительный период своего развития, начиная с 30-х годов, каталитический крекинг значительно совершенствовался как в отношении способа контакта сырья и катализатора (в стационарном слое, в движущемся слое шарикового катализатора, в «кипящем» слое микросферического катализатора в аппаратах с лифт-реактором), так и в отношении применяемых катализаторов. Эти усовершенствования влекли за собой радикальные изменения технологии процесса в целом, позволившие увеличить выход целевого продукта – 142 компонента автобензина от 30 – 40 до 50 – 70 % масс. максимальн.

Проекты первых отечественных установок каталитического крекинга были выполнены проектными организациями «Грозгипронефтехим», ВНИПИнефть и «Гипроазнефтъ».

В качестве сырья в процессе каталитического крекинга в течение многих десятилетий традиционно использовали вакуумный дистиллят широкого фракционного состава (350-500 °С). В ряде случаев в сырье крекинга вовлекаются газойлевые фракции термодеструктивных процессов гидрокрекинга, рафината, деасфальтизации мазутов и гудронов, полупродукты масляного производства и др.

В последние годы в мировой нефтепереработке наблюдается тенденция к непрерывному утяжелению сырья. На современных зарубежных установках перешли к переработке глубоковакуумных газойлей с температурой конца кипения 570-620 °С. На специально запроектированных установках каталитического крекингу подвергают остаточное сырье: мазуты, гудроны или их смеси с дистиллятным сырьем без или после предварительного облагораживания гидроочисткой, деасфальтизацией или деметализацией.

До недавнего времени целевым назначением каталитического крекинга предпочтительно было получение с максимальным выходом высокооктанового бензина и ценных газов. Однако отечественный и зарубежный рынки нефтепродуктов характеризуются годичным ростом спроса на дизельное топливо. На современных установках получаемый легкий газойль имеет небольшой выход (10–15 %) и низкое цетановое число – от 25 до 30 пунктов. повысить показатели свойства продукта позволяет изменение параметров процесса: уменьшение температуры крекинга и активности катализатора, рециркуляция сырья. Однако при этом уменьшается выход и октановое число бензина. Более того, уже разработана схема каталитического крекинга, которая состоит из двух ступеней: на первой происходит мягкий крекинг с высокими выходами бензина и дизельного топлива; на второй происходит повторный жесткий крекинг остаточной фракции. Таким образом, в будущем с усовершенствованием технологии проведения процесса и катализаторов каталитический крекинг возможно использоваться как способ получения не только бензина, но также и высококачественного дизельного топлива. Активно изучаются катализаторы каталитического крекинга, каждый год появляется внушительное количество катализаторов, улучшающих результаты и удешевляющих проведение процесса. модифицирование состава современных катализаторов связано с резким ростом стоимости на редкоземельные металлы, следовательно появляется интерес к снижению их содержания в катализаторах каталитического крекинга. Исследование проведения процесса на катализаторах с меньшей долей редкоземельных металлов уже проводилось на ОАО «Газпромнефть-МНПЗ». Установлено, что снижение таких металлов может быть скомпенсировано увеличением содержания цеолита в катализаторе и уменьшением кратности циркуляции катализатор: сырье (при увеличении загрузки по сырью).

Вовлечение в катализаторы железа также существенно понижает их стоимость и представляет огромный интерес для высокотемпературных каталитических процессов. Так, например, показано, что при использовании каталитических добавок ферросфер энергетических зол для крекинга нефтей или тяжелых остатков существенно повышается выход светлых фракций по сравнению с термическим крекингом.

Огромный интерес в настоящее время представляет также введение наночастиц металлов в нефтяное сырье, что может позволить углубить переработку тяжелых углеводородов нефти на стадии атмосферной и вакуумной перегонок, в процессах крекинга, висбрекинга и замедленного коксовани. При этом наночастицы образуются из металлоорганических солей (например, из 2-этилгексаноата цинка или никеля). Устойчивость наночастиц, полученных в углеводородной среде при термическом воздействии, должна обеспечить возможность их дальнейшего использования при переработке тяжелых фракций нефти.

Рассматривая тенденции развития процесса каталитического крекинга, отметим, что аппаратурное оформление значительно влияет на выход целевых продуктов и затраты на проведение процесса. Неоднократно исследовались возможности использования только теплообменника для нагрева, то есть проводились исследования по проведению процесса без предварительного нагрева в печи. Доказано, что при увеличении кратности циркуляции катализатора до показателя 7:1 необходимая температура в лифт-реакторе достигается не за счет предварительного достаточного подогрева сырья в печи, а за счет значительного количества тепла, вносимого катализатором после регенерации. То есть, увеличив кратность циркуляции катализатора от 5,5:1 до 7:1 и выстроив оптимальным образом остальные параметры, можно отказаться от печи, что снижает расходы на проведение процесса. При этом выход и качество получаемых продуктов практически не изменяются.

По мере увеличения потребности в автомобильном бензине, необходимости увеличения отбора светлых нефтепродуктов от нефти и повышения качества моторных топлив, каталитический крекинг становится наиболее важным из процессов в нефтеперерабатывающей промышленности.

Таким образом, можно обобщить и отметить следующие тенденции развития процесса каталитического крекинга:

1. Разработка новых катализаторов, повышающих выход целевых продуктов и их качество, а также дающих возможность перерабатывать тяжелые виды сырья.

2. Модернизация установок и упрощение аппаратурного оформления, которые помогут снизить затраты на проведение процесса. Сюда можно отнести создание систем с малым временем отделения продуктов и катализатора, снижение времени контакта сырья с катализатором, улучшение устройств ввода сырья, отказ от печи и использование только теплообменников для нагрева сырья.

3. Переход некоторых установок на целевое получение легкого газойля или ценных углеводородных газов.

4. Вовлечение альтернативных источников – растительных масел, отходов от производства биотоплив, а также переработка полимерных материалов.

5. Расширение сырьевой базы за счет переработки вакуумных газойлей с температурой конца кипения 550 °С и выше.

Несмотря на свою долгую историю, процесс каталитического крекинга продолжает активно развиваться и модернизироваться. Данный процесс будет оставаться одним из основных в химической технологии, так как значительную часть товарного бензина, пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций получают на установках каталитического крекинга. Процесс имеет огромную перспективу в направлении включения альтернативных видов сырья без значительных изменений в аппаратурном оформлении. Более того, в настоящий момент планируется строительство нескольких новых установок на территории Российской Федерации, которые придут на смену изношенным установкам, построенным в 1950–1970-х гг.

Список цитированных источников

1. Ершов Д.С., Хафизов А.Р., Мустафин И.А., Станкевич К.Е., Ганцев А.В., Сидоров Г.М. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 12-2. – С. 282-286; Ершов Д.С., Хафизов А.Р., Мустафин И.А., Станкевич К.Е., Ганцев А.В., Сидоров Г.М. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 12-2. – С. 282-286;

2. ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА, С. А. Ахметов, Т. П. Сериков, И. Р. Кузеев, М. И. Баязитов, 2006