

Лекция 7

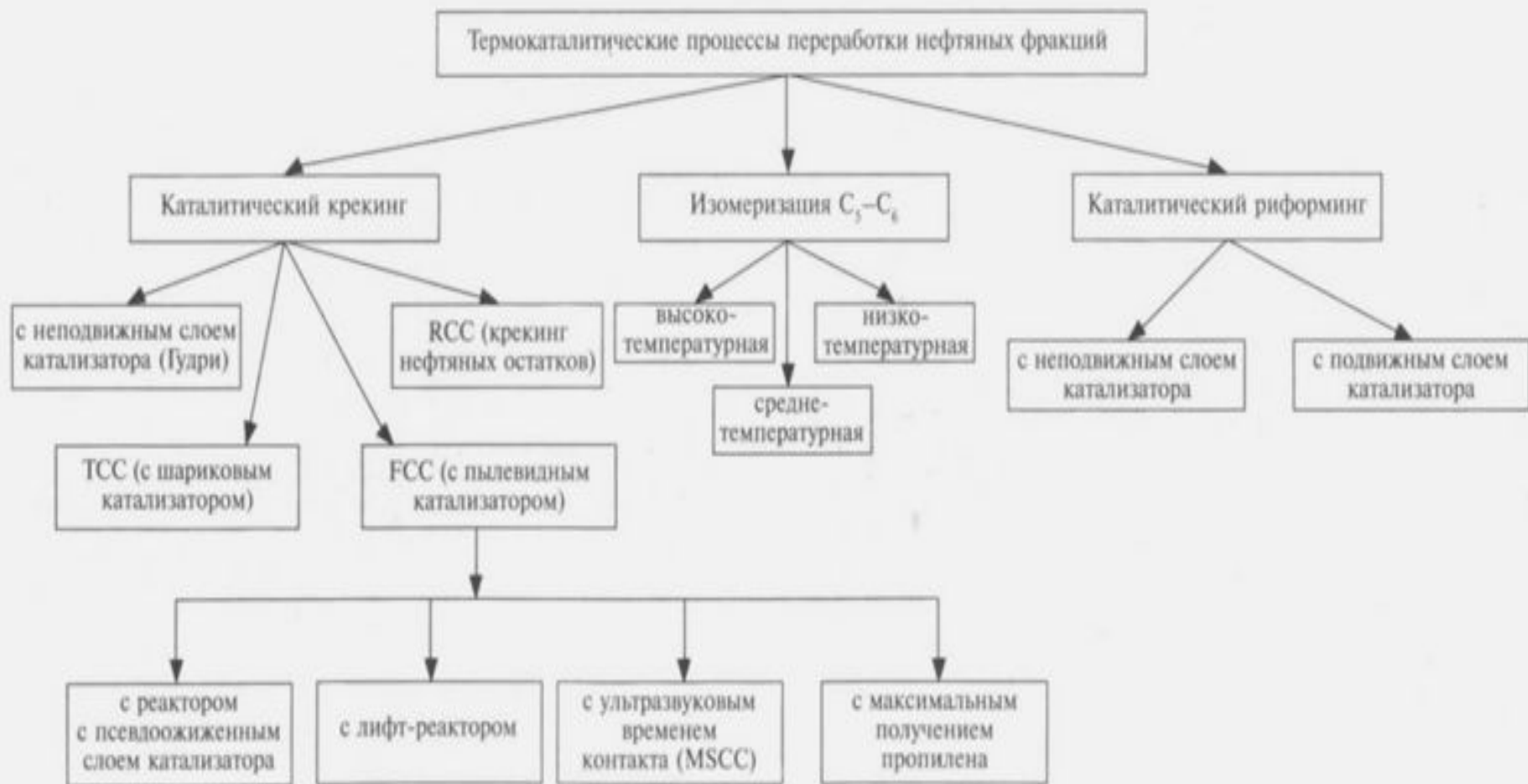
Термокаталитические процессы.

Каталитический крекинг.

**Классификация и основные
факторы процесса.**

Содержание лекции

- 1. Термокаталитические процессы. Классификация.**
- 2. Катализаторы. Свойства катализаторов.**
- 3. Каталитический крекинг. Этапы развития процесса.**
- 4. Химизм и кинетика процесса каталитического крекинга. Тепловые эффекты.**
- 5. Сырье. Зависимости выхода продуктов каталитического крекинга от качества сырья.**
- 6. Классификация способов подготовки сырья каталитического крекинга.**
- 7. Основные факторы процесса каталитического крекинга.**
- 8. Катализаторы. Характеристики катализаторов.**
- 9. Регенерация катализаторов.**
- 10. Добавки в катализатор крекинга.**



2. Катализаторы. Свойства катализаторов

1. Катализаторы ускоряют достижения равновесия в реакциях, но не смещают его.

2. Активность α_i :

$$\alpha_i = v_k - v(1 - \phi_k)$$

где: v_k – скорость химической реакции в присутствии катализатора

v – скорость химической реакции без катализатора

ϕ_k – доля объема реакционного пространства занимаемого катализатором

3. Селективность – способность ускорять только одну целевую реакцию из нескольких возможных.

4. Противодействие отравлению. Под отравлением катализатора понимают снижение или полное подавление его активности в присутствии некоторых веществ, причем часто в малых количествах. Такие вещества были названы каталитическими ядами.

5. Промотирование и модифицирование катализаторов. Вещества каталитически неактивные, но повышающие активность катализатора, называют промоторами, а само явление – промотированием. Если при малых добавках вещества в катализатор активность катализатора растет, достигая максимума, а затем уменьшается, то такое вещество называют модификатором, а явление - модифицированием

3. Каталитический крекинг

Назначение – получение высокооктановых компонентов автобензинов и жирного газа из вакуумных газойлей или их смесей с остатками атмосферной и вакуумной перегонки.

Процесс протекает на алюмосиликатных катализаторах по карбоний-ионному механизму.

Этапы развития процесса каталитического крекинга

Наименование этапа	Год	Характеристика катализатора
1. Создание промышленного процесса каталитического крекинга с неподвижным слоем катализатора (Е. Гудри)	1936	Природная глина, активированная кислотой
2. Создание процесса с движущимся слоем катализатора (ТСС)	1942	Синтетический катализатор с низким содержанием алюминия
3. Создание установки с «кипящим» слоем катализатора	1942	Синтетический катализатор с низким содержанием алюминия
4. Применение цеолитсодержащего катализатора	1961	Цеолитсодержащий катализатор с ультрастабильными цеолитами
5. Создание установки каталитического крекинга с лифт-реактором	1964	Цеолитсодержащий катализатор с ультрастабильными цеолитами
6. Применение добавок в процессе	1975-1985	Тот же катализатор, но с промотором дожига CO, добавками для пассивации металлов, октаноповышающей добавкой и добавкой для удаления So_x и NO_2

Основные этапы эволюции катализаторов и процессов каталитического крекинга (продолжение)

Наименование этапа	Год	Характеристика катализатора
7 . Создание процесса каталитического крекинга с коротким временем реакции и высокой кратностью циркуляции катализатора (миллисеконд)	1990	Тот же катализатор
8. Создание установки с получением максимального количества пропилена	2004	Тот же катализатор, ZSM-5

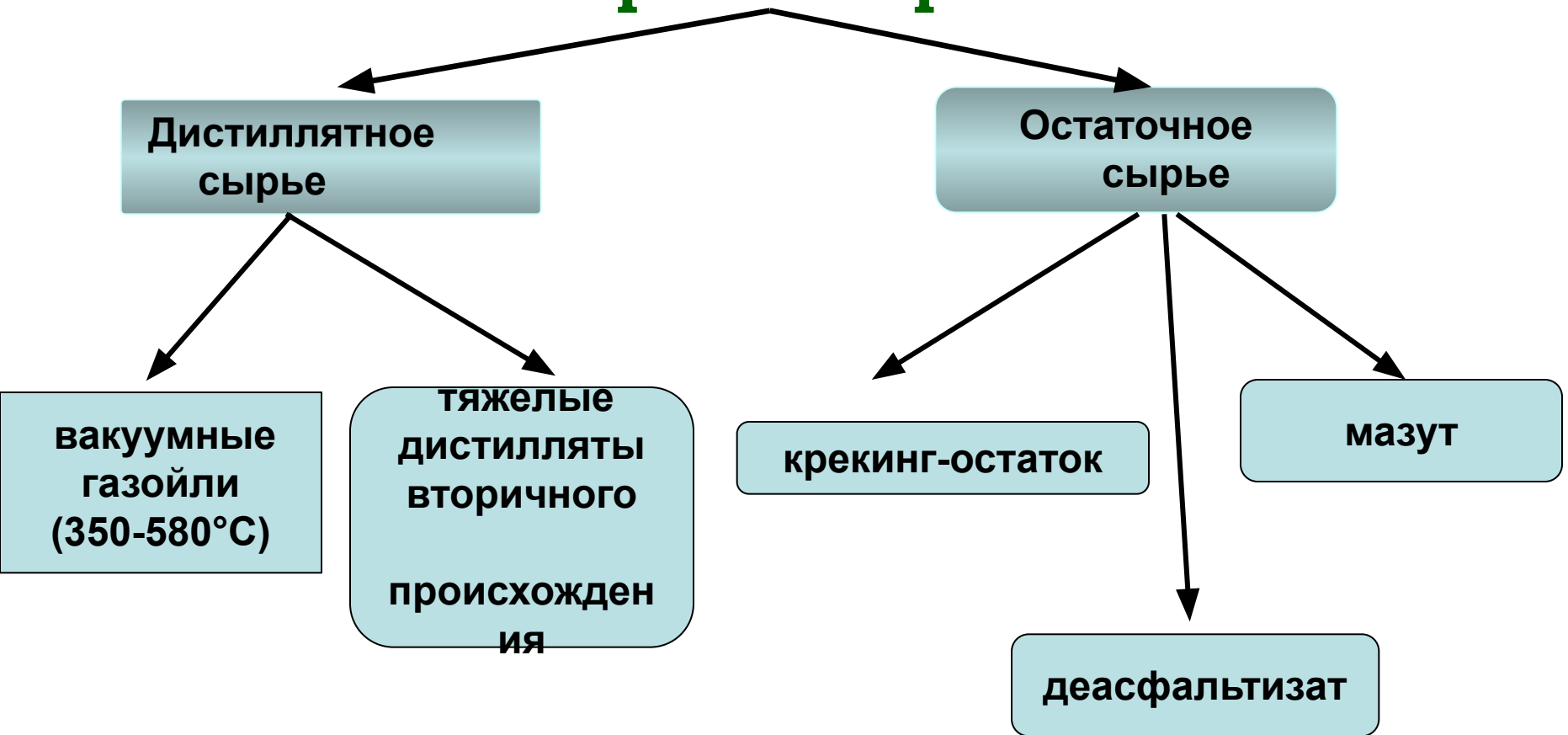
4. Химизм и механизм процесса каталитического крекинга

- 1. Крекинг парафиновых углеводородов с уменьшением их молекулярной массы**
- 2. Крекинг нафтеновых углеводородов с образованием олефиновых**
- 3. Изомеризация углеводородов**
- 4. Перераспределение алкильных заместителей в ароматических углеводородах**
- 5. Деалкилирование алкилароматических углеводородов**
- 6. Полимеризация углеводородов**
- 7. Конденсация углеводородов**

Тепловые эффекты

- Тепловой эффект (теплота реакции) каталитического крекинга расценивается как итоговый по совокупности реакций разложения и уплотнения.
- Значение суммарного теплового эффекта зависит от состава сырья, глубины его переработки, катализатора и режима процесса.
- Практические расчет теплового эффекта осуществляют с использованием закона Гесса по разности теплот сгорания продуктов крекинга и сырья.

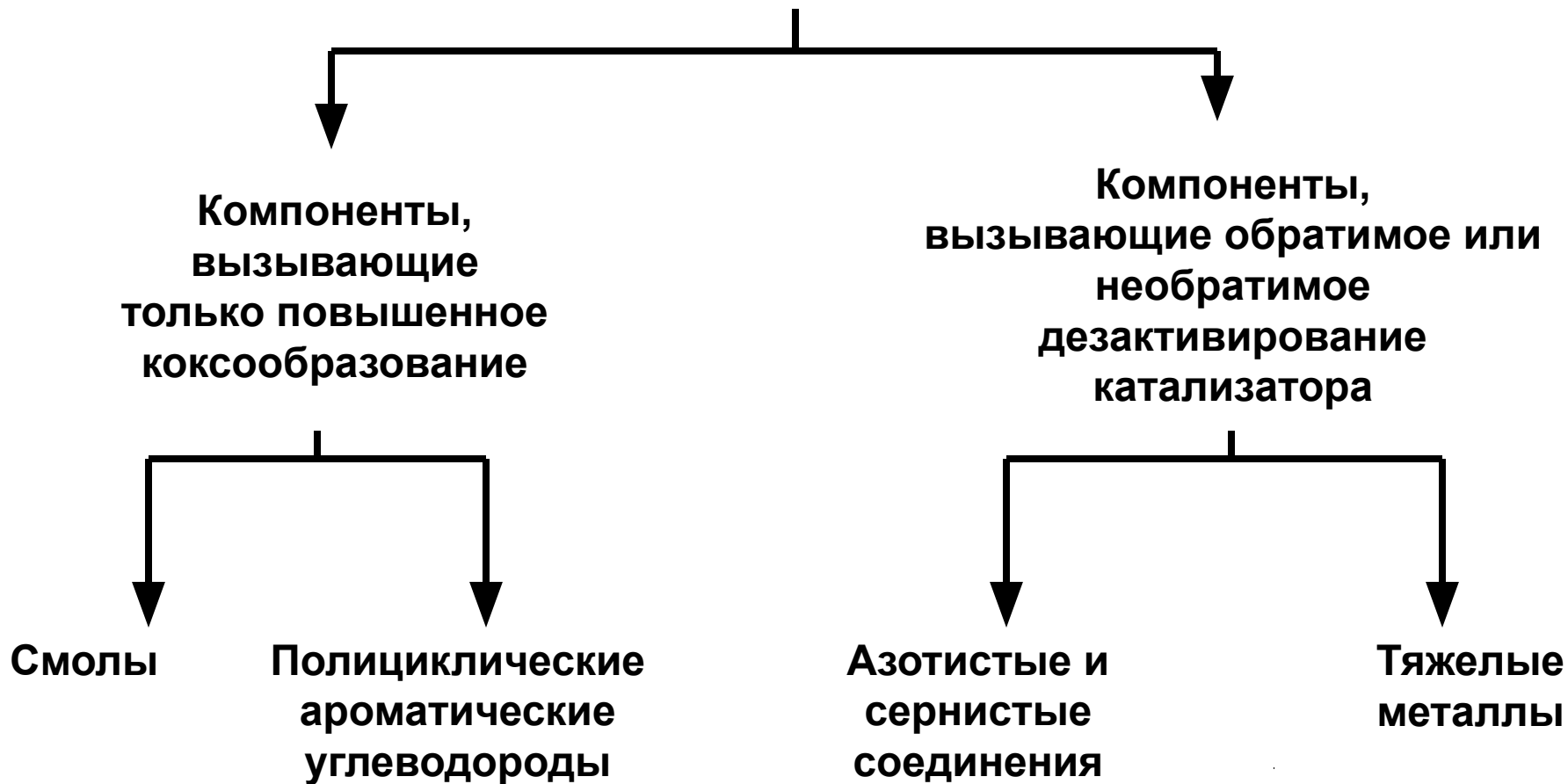
5. Сырье каткрекинга



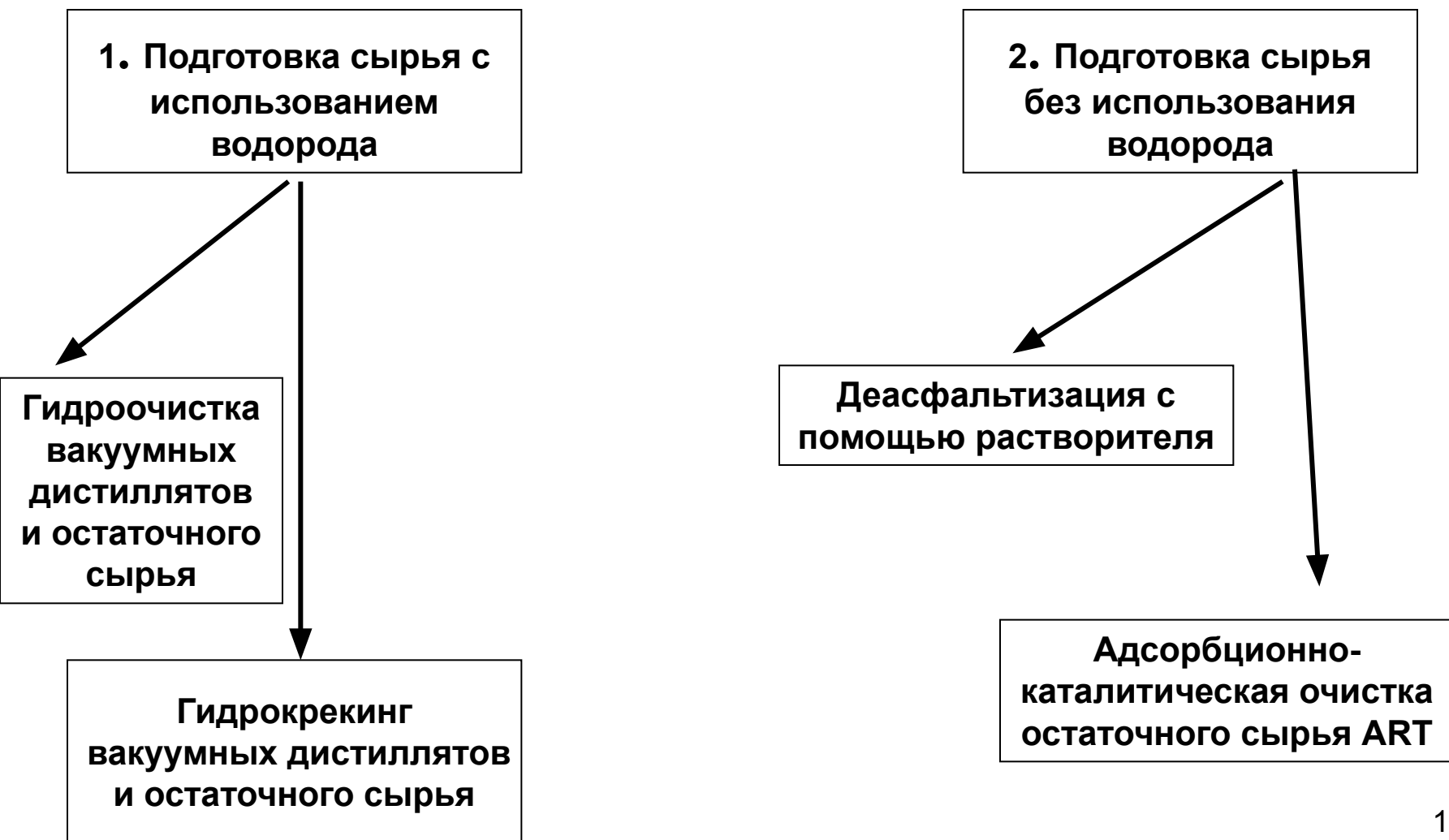
Влияние углеводородного состава сырья на выход продуктов крекинга

Выход продуктов крекинга, % об.	Сырье		
	парафиновое	нафтеновое	ароматическое
Сухой газ (C ₁ -C ₂ +H ₂)	2,6	33,2	3,4
Сжиженный газ (C ₃ -C ₄)	34,5	27,5	24,3
Бензин (C ₃ -221 °С)	73	70	54,2
Легкий газойль	5	10	20
Тяжелый газойль	2	5	10
Кокс	4,8	5,4	6,3

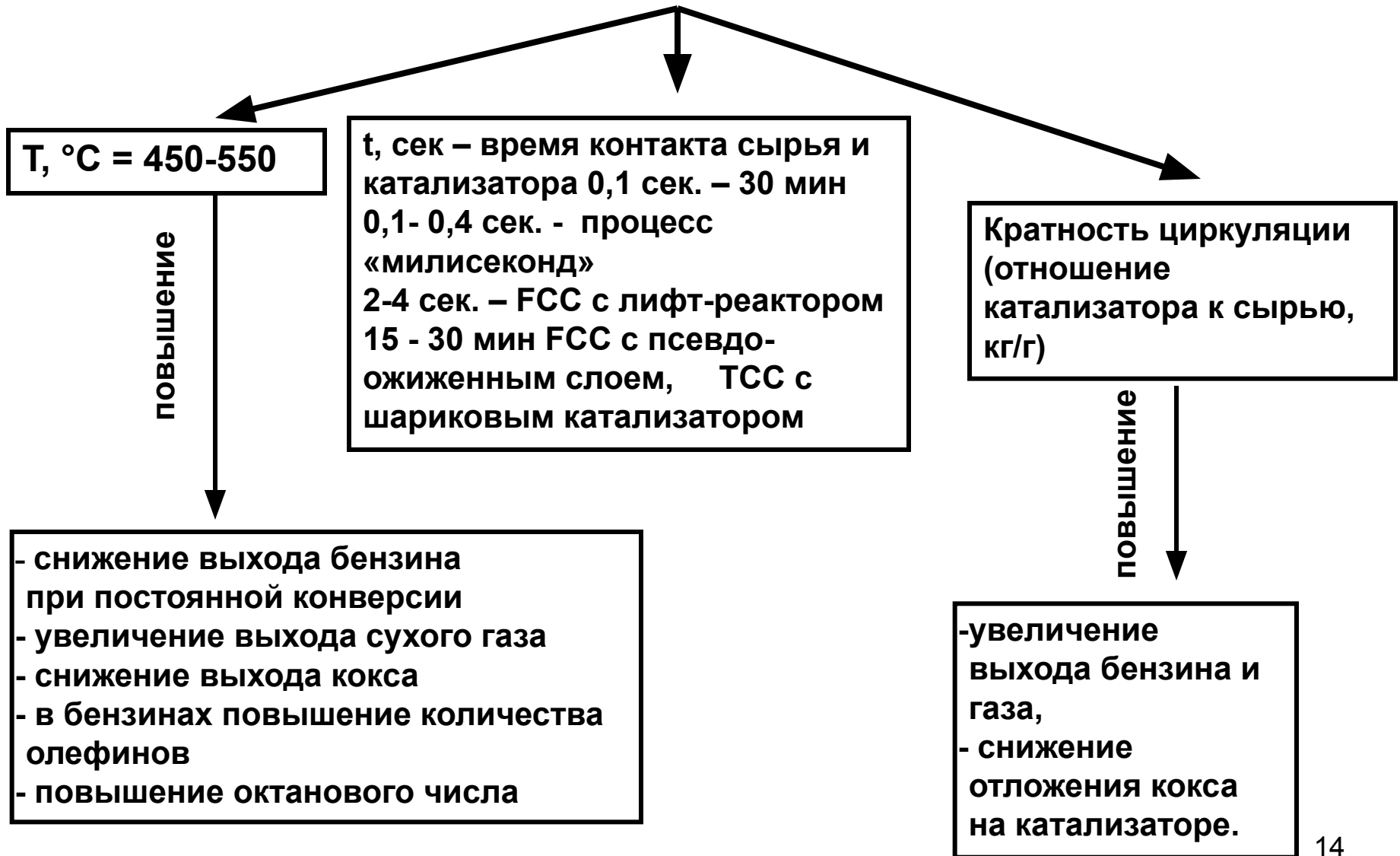
Нежелательные соединения в сырье каталитического крекинга



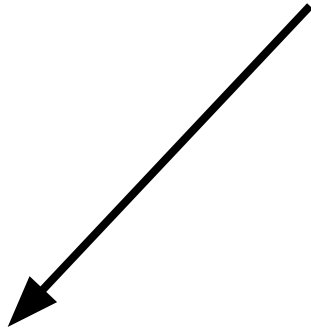
6. Способы подготовки сырья для каталитического крекинга



7. Основные факторы процесса каталитического крекинга

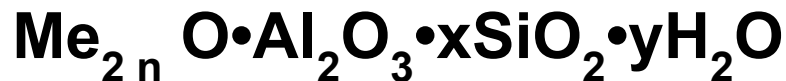


8. Катализаторы крекинга



10-20 % - цеолита типа

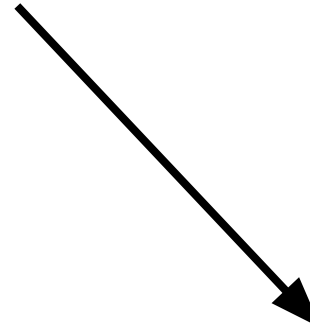
X и Y в P3Э-форме



n – валентность катиона Me

x – мольное отношение $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2 \text{O}_3$

y – число молей воды



80-90% - матрица,

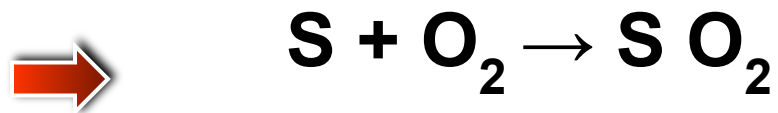
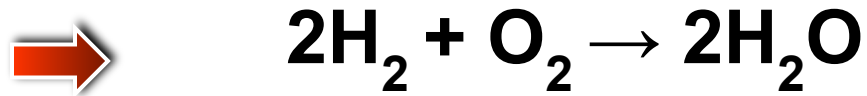
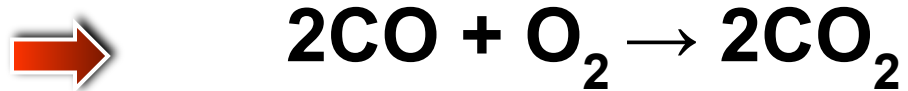
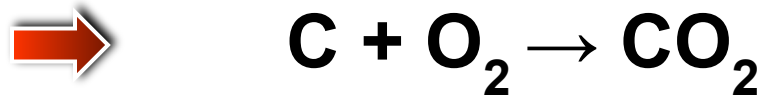
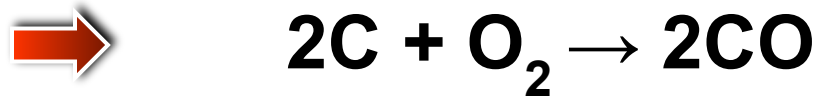
аморфный

алюмосиликат

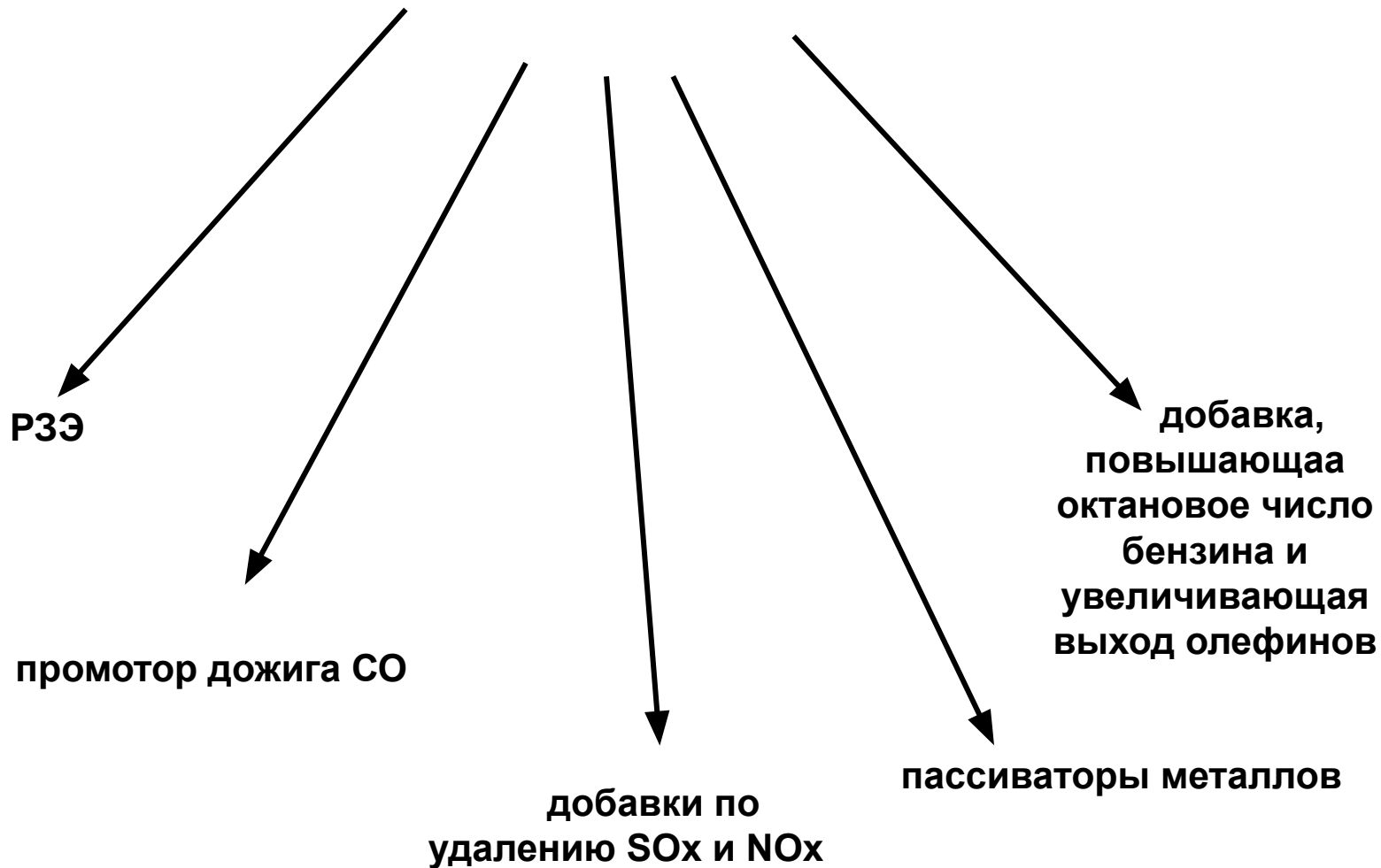
Сравнительные характеристики отечественных и импортных катализаторов крекинга

Показатели	Brilliant, Grace	LS-60P Engelhard	Cobra-44 Albemarle	КМЦ-99 Газпром- нефть
Выход бензина, % мас.	52-53	52-53	52-53	52-52,5
ИОЧ	90,5	92,0	91,5	92,0
МОЧ	79,5	81,0	80,5	80,5
Выход кокса, % мас.	4,6-4,8	4,2-4,5	4,4-4,5	4,4-4,5
Расход катализатора, кг/т сырья	0,35	0,25-0,3	0,4	0,4
Химический состав, % мас.				
Оксид натрия	0,2-0,25	0,2-0,25	0,3-0,35	0,35-0,45
Оксид алюминия	48	46	45	32
Оксиды P3Э	2,2	1,8	1,8	2,5
Содержание цеолита, % мас.	22	22	22	17
Насыпная плотность, кг/м3	780	920	760	720

9. Регенерация катализаторов, T = 650-700°C



10. Добавки в катализатор крекинга



Промотор дожига CO – катализатор, состоящий из оксидов алюминия и платины, доокисляющий CO до CO₂. В газах окисления окись углерода практически отсутствует (при введении промотора дожига).

Пассиваторы металлов никеля и ванадия.

Механизм действия пассиватора на никель: пассиватор (в основном соединения сурьмы) образует соединения с никелем, которые переводят его из активного в пассивное состояние.

Механизм действия пассиватора на ванадий: пассиватор взаимодействует с кислотами ванадия до разрушения цеолита при регенерации. В роли пассиватора ванадия (ловушки металла) – соединения магния, олова, сурьмы, фосфора и других.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) стабилизируют
активность катализатора.

Применяются в виде оксидов в количестве 1,2 – 2,3% мас.

Добавка, повышающая октановое число бензина.

ZSM – 5 – цеолитная добавка, введение которой в катализатор крекинга в количестве 2 – 4 мас.% увеличивает октановое число бензина на 1-3 пункта за счет повышения доли олефиновых углеводородов, но при этом на 1 – 2% мас. снижается выход бензина.

Современные требования к катализаторам крекинга

1. Высокая активность (выход бензина до 56% мас., октановое число до 94 ИОЧ и 84 МОЧ, легкого газойля до 24% мас. при конверсии сырья 70%).
2. Высокая термopаровая стабильность при температуре регенерации 680-730°C.
3. Стойкость к отравлению металлами в сырье при уровне отложения металлами до 20 - 30 ppт).
4. Высокая механическая прочность, насыпная плотность, низкий расход катализатора 0,1 – 0,5 кг/т.
5. Способность связывать SO_x и NO_x