

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

ПЛАН ЛЕКЦИИ

- 1 Теоретические сведения**
- 2 Основные факторы процесса**
- 3 Разновидности процесса каталитического крекинга**
- 4 Описание работы установки Г-43-102 каталитического крекинга вакуумного газойля**
- 5 Описание работы установки Г-43-107 каталитического крекинга вакуумного газойля**
- 6 MSCC**

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Процесс КК является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти.

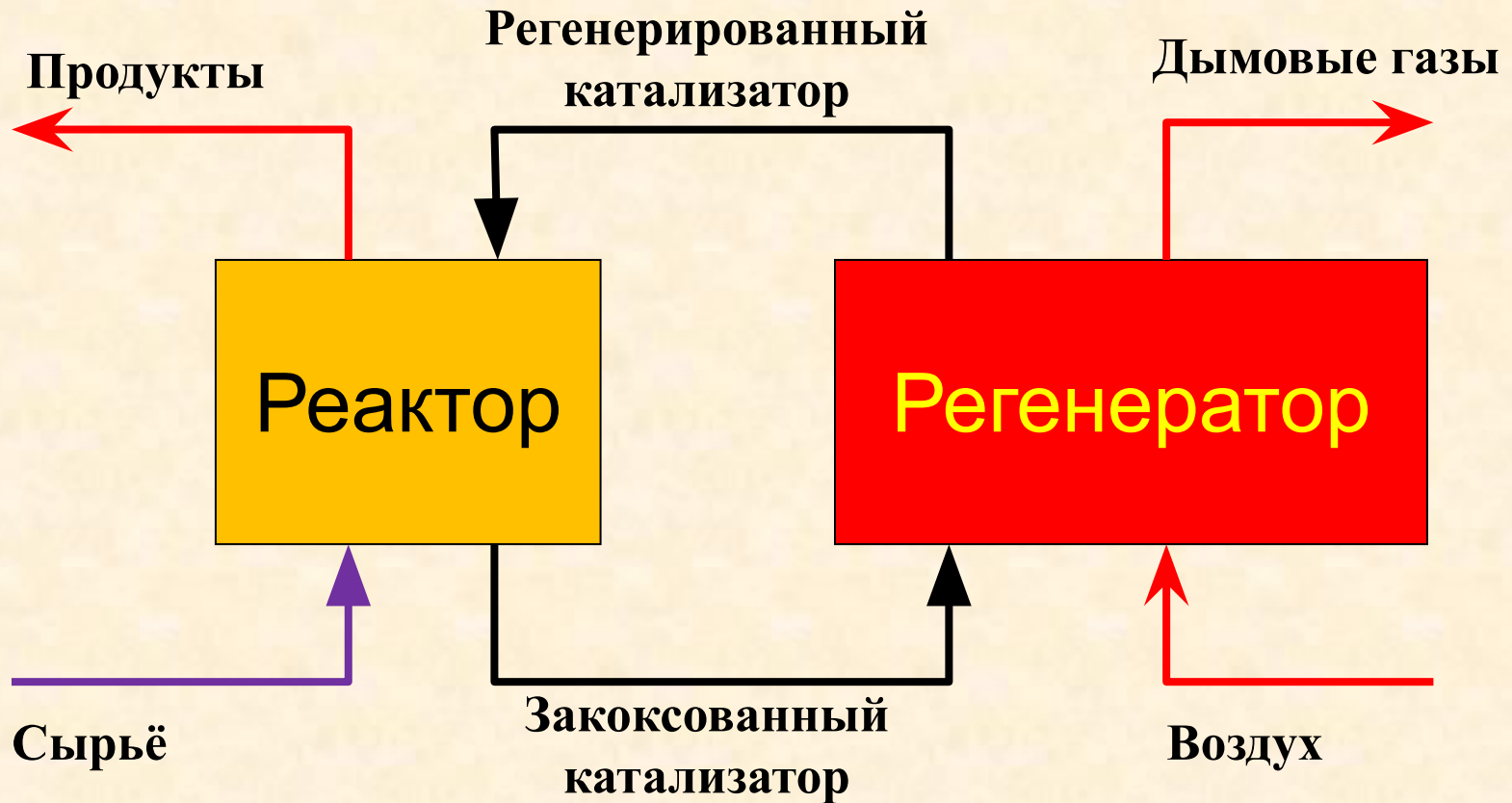
Основное назначение КК – производство с максимальным выходом высокооктанового бензина и ценных сжиженных газов – сырья для последующих производств высокооктановых компонентов бензинов изомерного строения: алкилаты, МТБЭ, а также сырья для нефтехимических производств.

**ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ МОЩНОСТЕЙ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА
В ОСНОВНЫХ СТРАНАХ И РЕГИОНАХ МИРА,
МЛН. ТОНН В ГОД**

Регион, страна	2008	2009	2010	2011	2012	Доля к перв. перер. нефти, %
Китай	32,3	32,4	32,4	32,4	32,4	9,6
Япония	48,3	48,8	48,9	51,6	51,6	22,1
США	305,4	308,5	302,0	304,9	301,3	33,7
Россия	18,5	18,5	18,9	21,1	21,1	7,2
ИТОГО В МИРЕ	765,0	768,8	777,2	784,5	785,6	17,8

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Блок-схема процесса КК



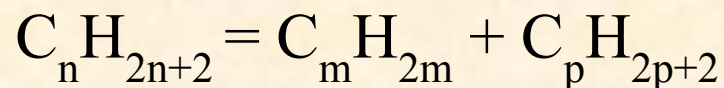
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Химизм процесса КК

Химические превращения углеводородов по карбоний-ионному цепному механизму можно представить в следующей последовательности:

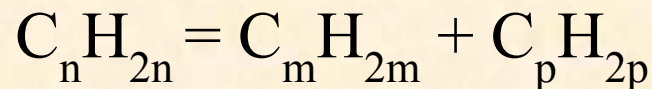
1 Первичные мономолекулярные реакции крекинга и деалкилирования (распад по С-С связи) высокомолекулярных молекул исходного сырья с образованием низкомолекулярных углеводородов: ($n=m+p$)

а) крекинг парафинов с образованием низкомолекулярных парафинов и олефина;

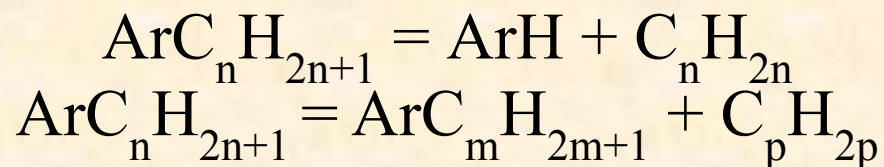


ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

б) крекинг олефинов с образованием низкомолекулярных олефинов;



в) деалкилирование алкилароматических углеводородов :



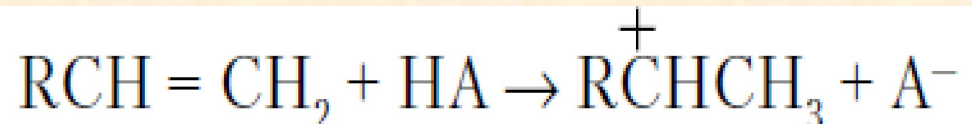
Наиболее вероятным является полный отрыв алкильной цепи.

г) крекинг нафтенов с образованием олефинов



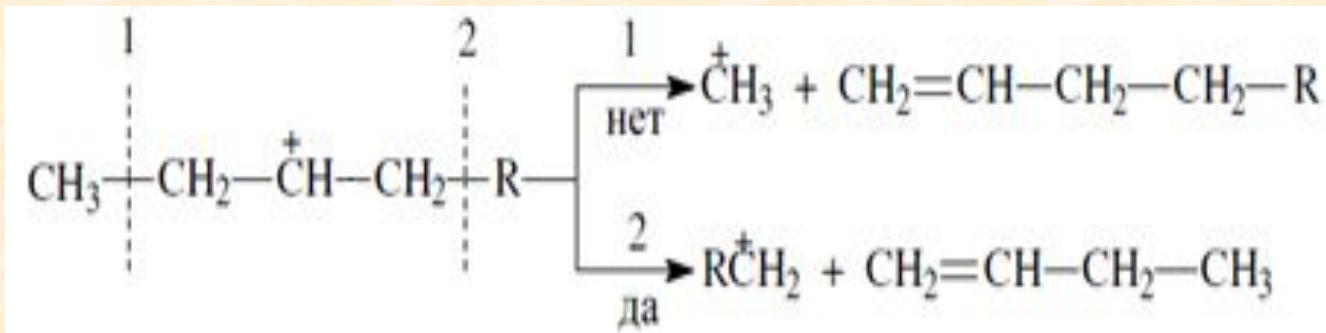
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

2 Вторичные бимолекулярные реакции углеводородов на поверхности цеолита с участием карбоний ионов.



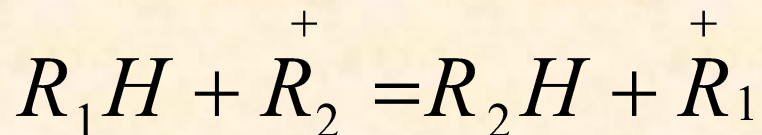
Реакции развития цепи включают следующие наиболее характерные реакции карбониевых ионов:

а) Распад С-С связи карбоний ионов - приводит к образованию низкокипящих топливных фракций и $C_3 - C_4$ газов



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

б) Перенос гидрид-иона (H-перенос).



Обуславливает повышенные выходы топливных фракций и химическую стабильность бензинов КК.

Осуществляются следующие реакции КК:

Олефин + нафтен = Парафин + арен

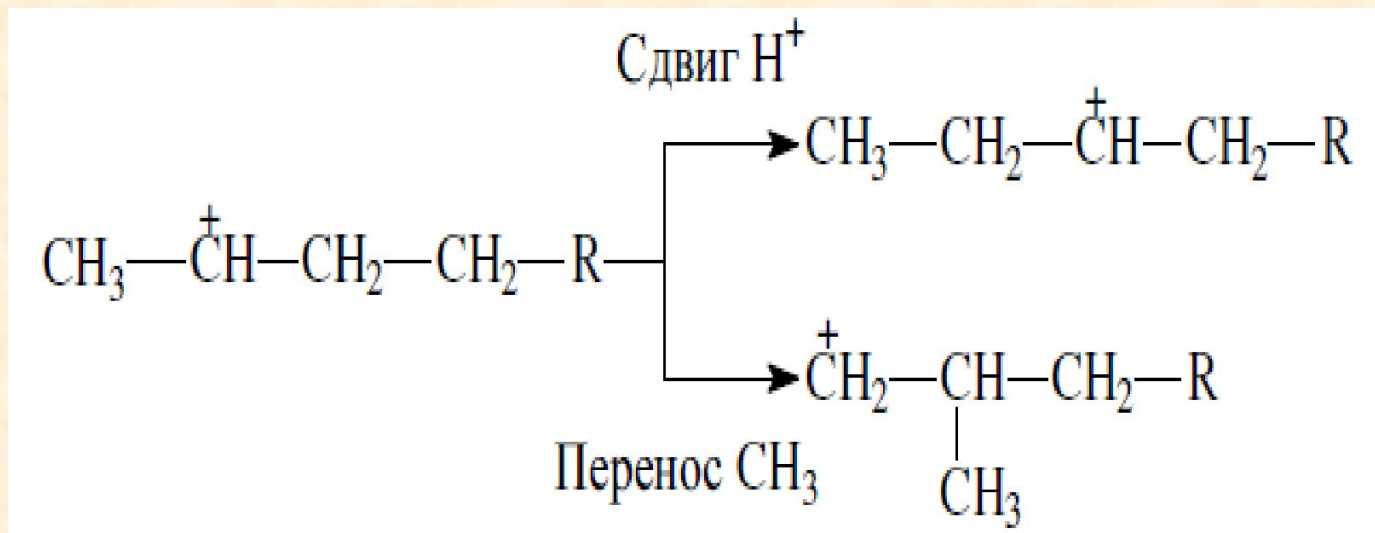
Олефин + олефин = Арен + парафин

Олефин + олефин = Арен + водород

Арен + арен = кокс + парафин + водород и т.д.

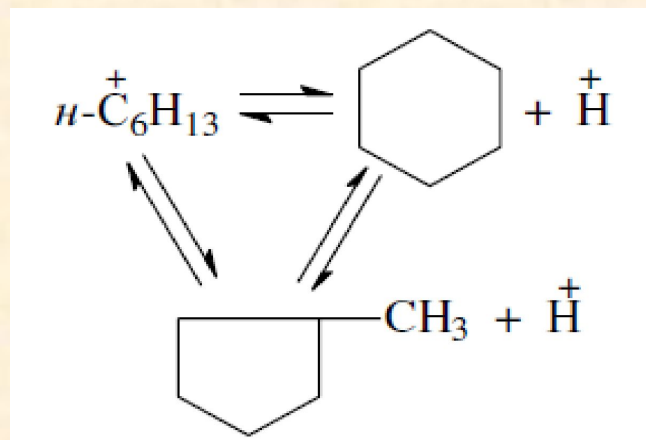
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

в) **Изомеризация** карбониевых ионов - повышает товарные качества продуктов КК. Происходит либо путем передачи протона или метильной группы вдоль углеводородной цепи

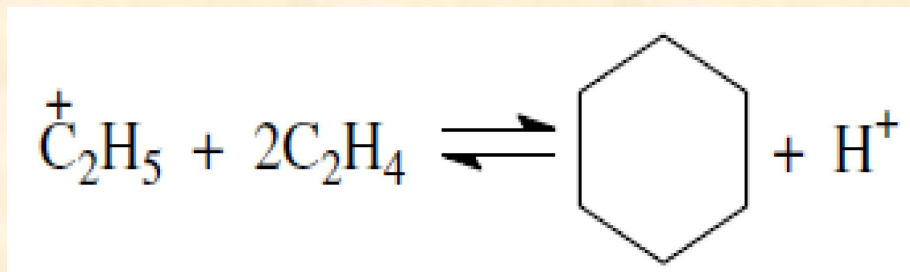


ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

г) Циклизация и дециклизация. Через мультиплетную хемосорбцию



или через диеновый синтез



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Стабильность карбониевых ионов возрастает в ряду:
первичный < вторичный < третичный

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

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

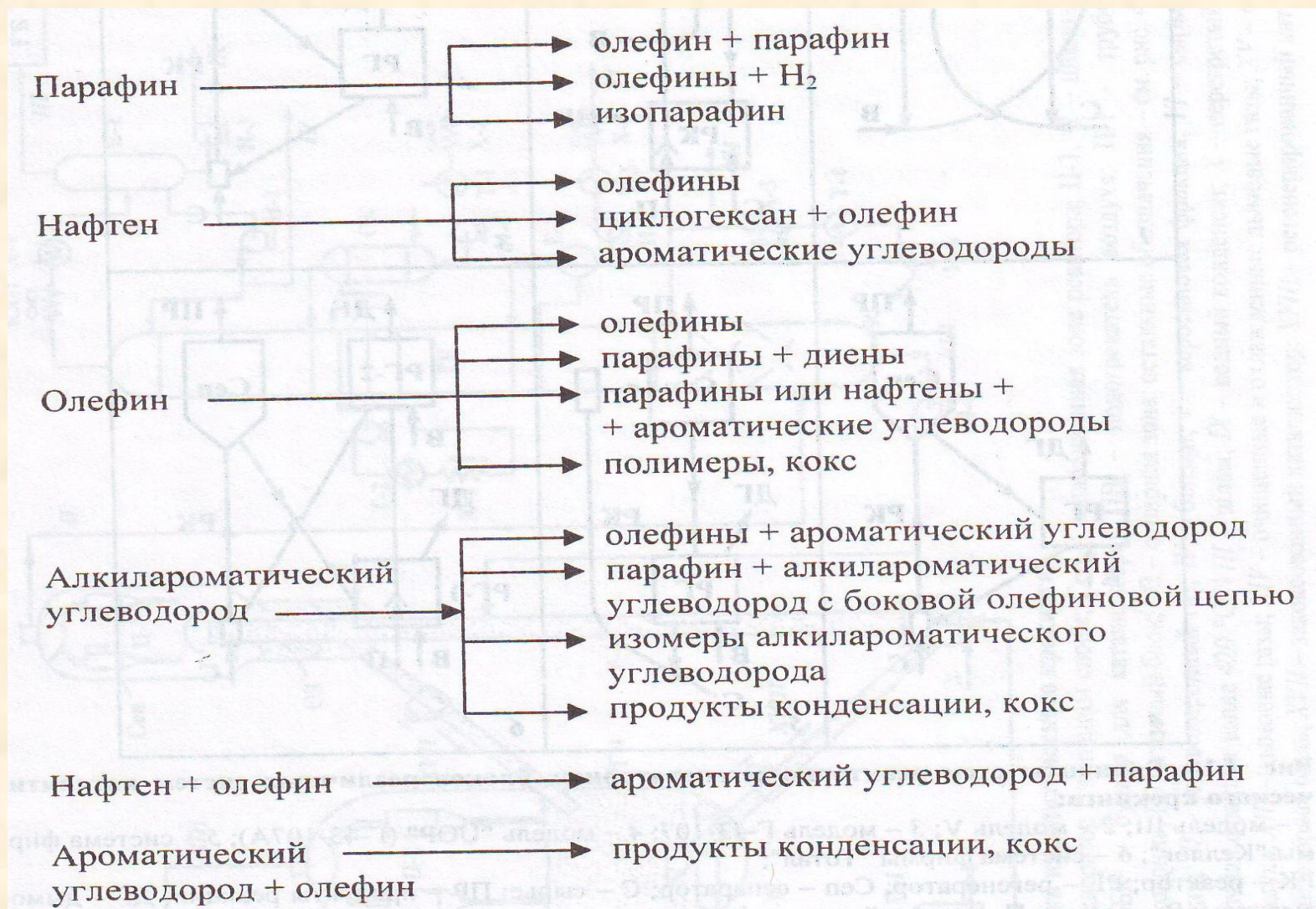
Побочные реакции:

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

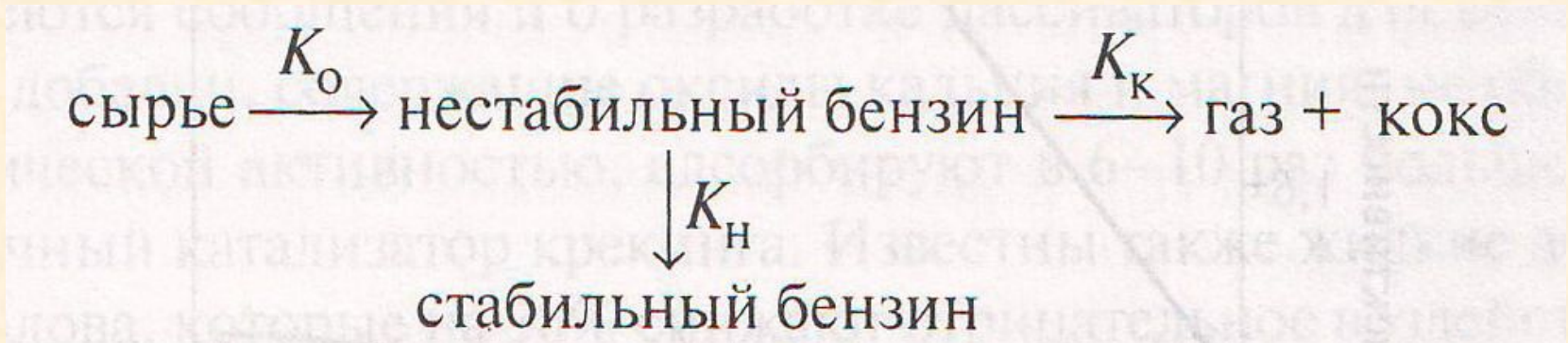
2 Конденсация ароматических углеводородов - дает соединения углерода с более высокой молекулярной массой, вплоть до кокса.

3 Коксообразование.

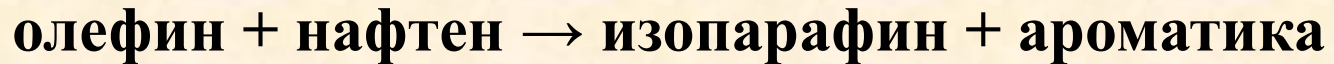
ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРИ КК



МЕХАНИЗМ КРЕКИНГА



Цеолиты инициируют реакции перераспределения H₂ по схеме:



ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

1 Качество сырья

1 В качестве сырья в процессе КК используется **ВГ широкого фракционного состава (350-500оС)**.

2 Иногда вовлекаются

- газойлевые фракции термодеструктивных процессов, ГК,

- деасфальтизаты процессов деасфальтизации мазутов и гудронов и др.

3 В последние годы с целью увеличения ресурсов сырья, повышают конец кипения сырья **до 550-620оС**.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

1 Качество сырья

По фракционному составу к сырью предъявляют следующие *требования*:

- Практически полное отсутствие бензино-лигро-иновых фракций (претерпевают незначительные превращения и отрицательно влияют на ОЧ).

- Ограниченное содержание (до 10%) фракций, выкипающих до 350;

- Ограниченная температура конца кипения (500-620 °С) (концентрируются смолы и асфальтены, вызывающие закоксовывание катализатора, гетероатомные соединения и металлы – яды катализатора).

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

1 Качество сырья

В сырье содержатся: парафиновые 15-35 %, нафтеновые 20-40 % и ароматические 15-60 %.

Химический состав

Выход продуктов, % об.	Сырье		
	П	Н	А
Сухой газ ($C_1-C_2 + H_2$)	2,6	3,2	3,4
Сжиженный газ C_3-C_4	34,5	27,5	24,3
Бензин	73	70	54,2
ЛГ	5	10	20
ТГ	2	5	10
Кокс	4,8	5,4	6,3

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

1 Качество сырья

Обратимая дезактивация катализатора

К компонентам, обратимо дезактивирующим катализаторы крекинга, относятся ПЦА, смолы, асфальтены и азотистые соединения. Об обратимой дезактивирующей способности сырья судят по коксуемости, определяемой по Конрадсону. Чем выше коксуемость сырья, тем больше выход кокса на катализаторе, (не более 0,3 - 0,5% масс).

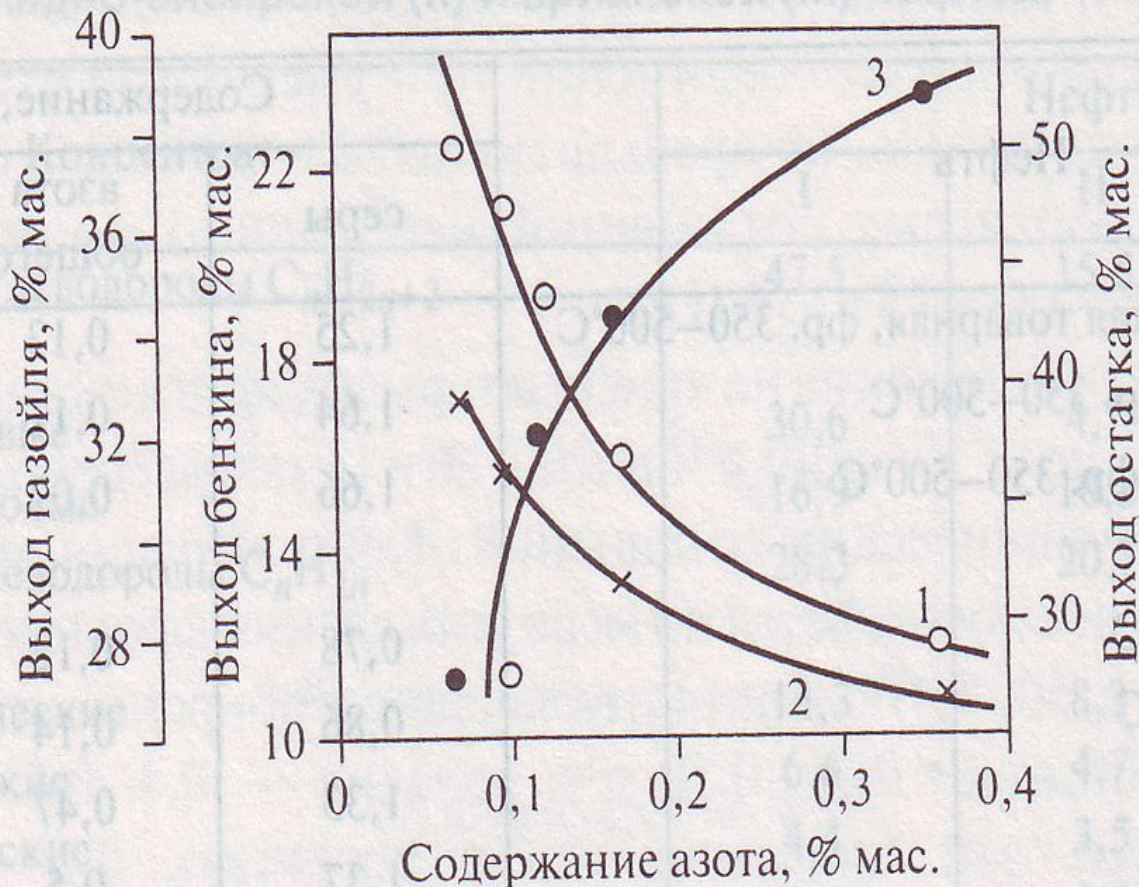
Необратимая дезактивация катализатора

Металлорганические соединения - блокируют активные центры катализатора. По мере увеличения содержания *никеля и ванадия* интенсивно возрастает выход водорода и сухих газов, а выход бензина снижается.

С целью снижения содержания металлов и коксогенных компонентов применяется каталитическая гидроочистка сырья.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

1 Качество сырья



- 1 — бензин
- 2 — легкий газойль
- 3 — остаток

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

2 Катализаторы

- 1) Первый катализатор – природные глины. Недостатки - низкая механическая прочность и низкая селективность.
- 2) С 30-х годов – алюмосиликаты.
- 3) С 50-х годов – цеолитсодержащие. В катализаторе 15...20% масс. цеолита. Недостатки - малая механическая прочность, но высокая активность.

Промышленные катализаторы:

- **шариковые:** АШНЦ-3 (без РЗЭ), АШНЦ-6, Цеокар2, Цеокар-4 (с РЗЭ), Ц-100, Ц-600
- **микросферические:** КМЦР-2, МЦ-5, РСГ-6Ц (с РЗЭ), КМЦ-4 (с промотором дожига), катализаторы серии «Люкс»
- **зарубежные:** дюрабед, супер, экстра, СВZ, МZ, резидкет.

КАТАЛИЗАТОРЫ КК

Шариковые катализаторы	Микросферические катализаторы
КАТАХИМ Салаватская катализаторная фабрика, Россия, Газпром	Албемарле (Акзо Нобель), Нидерланды
БАСФ (Энгельгардт) США	Омская катализаторная фабрика, Россия, Газпром нефть
	Грейс Дэвисон, США
	БАСФ (Энгельгардт,) США

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

2 Катализаторы

Групповой углеводородный состав, % мас.	Аморфный алюмосиликат	Цеолит
Парафины	13	23
Олефины	17	5
Нафтены	41	23
Ароматические углеводороды	29	49

При 500оС каталитическому крекингу подвергаются углеводороды быстрее, чем при термическом:

Парафины – в 6-60 раз

Нафтены – в 1000 раз

Олефины – более чем в 100-10000 раз

Ароматические углеводороды – более чем в 10000 раз

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

3 Температура

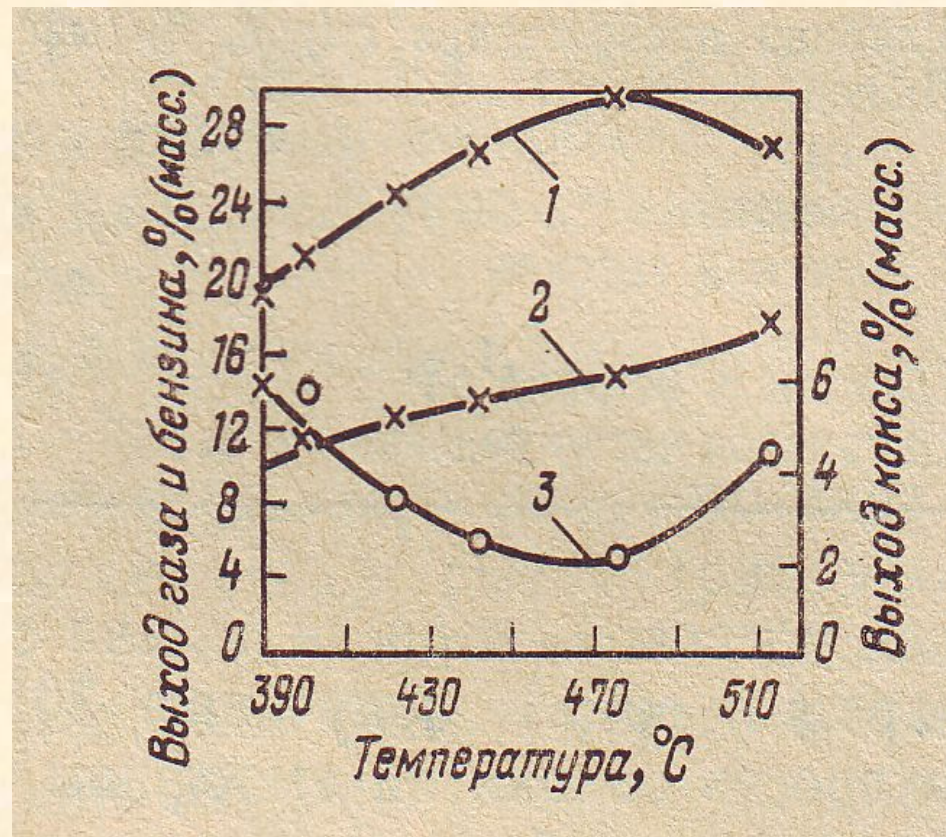
Составляет 450-510 °С

С увеличением температуры

- реакции разложения (газообразование)

- реакции коксообразования

Снижение температуры с увеличением времени контакта – реакции коксообразования

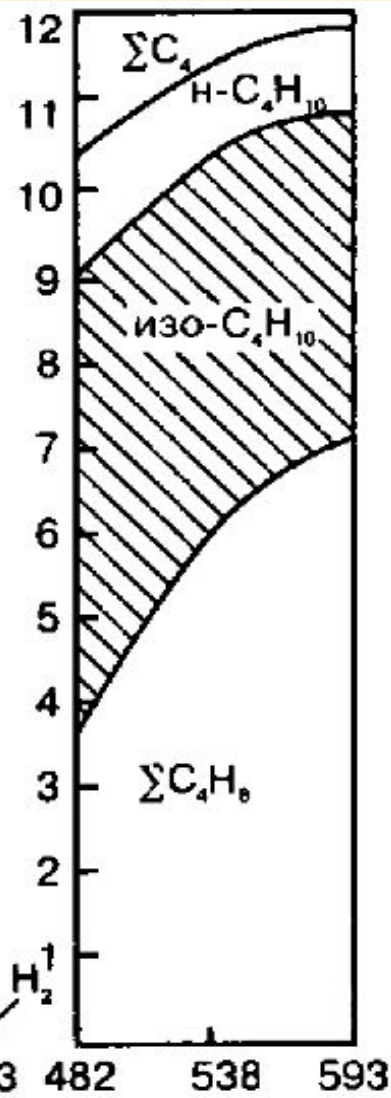
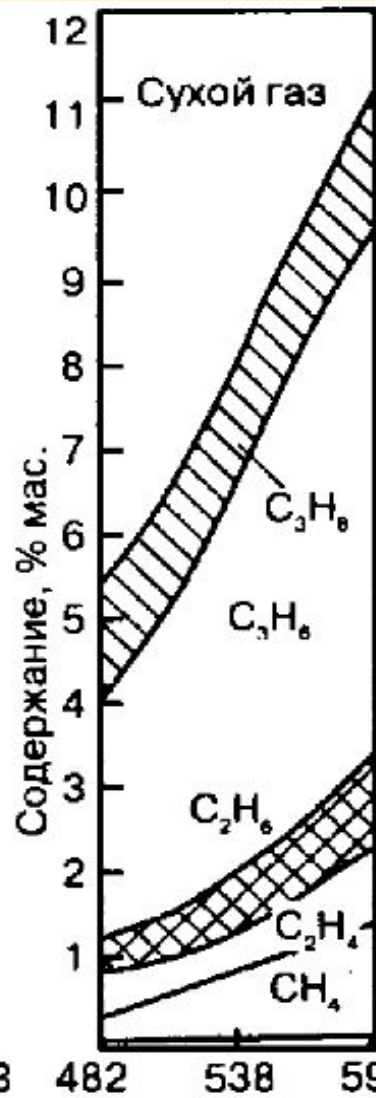


1 – бензин

2 – газ

3 – кокс

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА



Температура, °C

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

4 Кратность циркуляции катализатора

1 Циркуляция осуществляется между реактором и регенератором.

2 Определяется как отношение количества катализатора к сырью, подаваемых в реактор в единицу времени.

3 Содержание кокса в закоксованном катализаторе 2-3 %.

4 Минимальное количество катализатора подбирается из теплового баланса.

4 На установках с крупногранулированным катализатором $K = 2-7$, с мелкодисперсным от 7-20.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

4 Кратность циркуляции катализатора

С увеличением кратности

- сокращается продолжительность пребывания катализатора в зоне реакции,
- снижается содержание кокса
- возрастает средняя активность
- повышается выход бензина
- увеличивается выход целевых продуктов

Катализатор является также теплоносителем

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

4 Кратность циркуляции катализатора

% масс.	Кратность циркуляции катализатора, кг/кг			
	1,25	2,5	5,0	10
Газ	11,93	14,45	17,45	19,58
Бензин	30,37	31,55	37,55	38,22
Газойль	55,2	50,5	39,4	34,9
Кокс	2,5	3,5	5,6	7,3
Отложение кокса на катализаторе	2,0	1,4	1,12	0,73

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

5 Давление

1 Основные реакции крекинга сопровождаются увеличением объёма, процесс протекает в паровой фазе. Оптимальное давление **0,125-0,15 МПа**.

2 Избыточное давление в реакторах необходимо, чтобы продукты реакции могли преодолеть сопротивление аппаратов на блоке фракционирования.

3 Повышение давление ухудшает селективность процесса и приводит к росту выхода газов и кокса.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

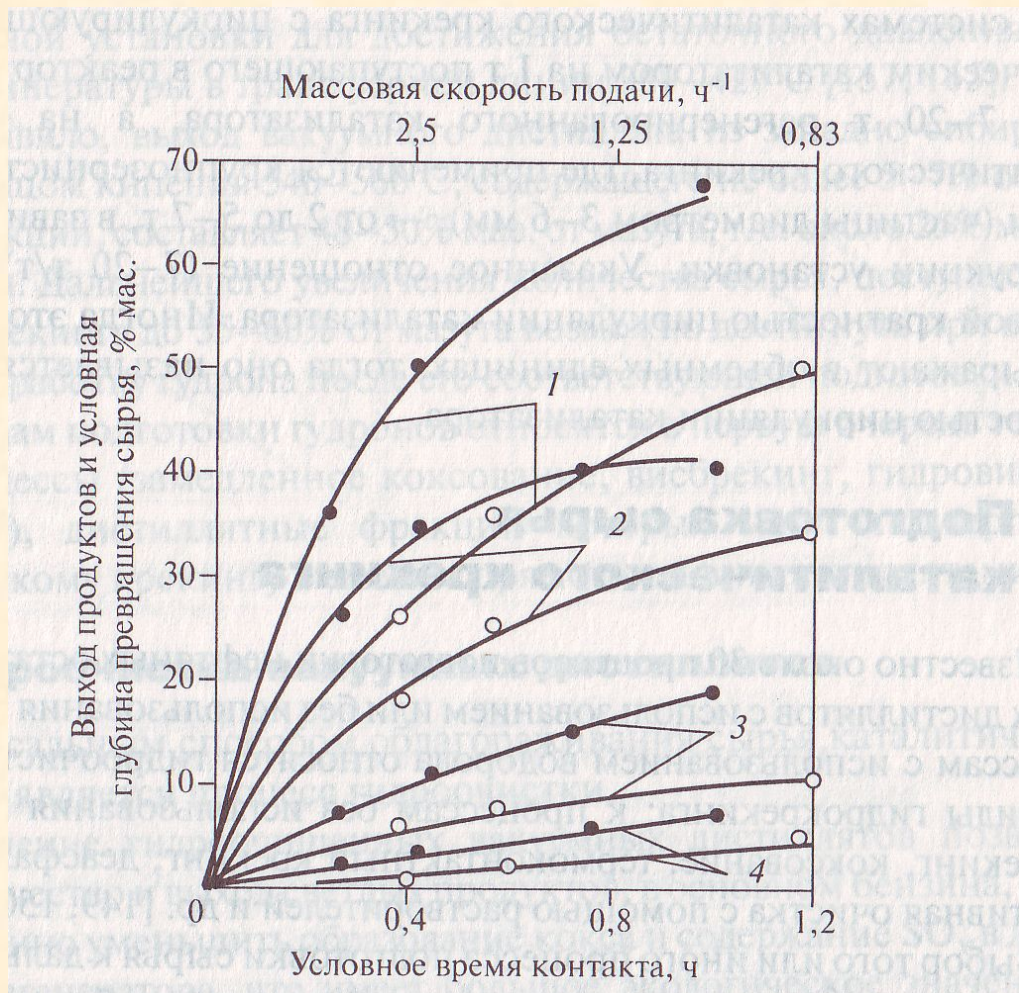
6 Время контакта сырья с катализатором



1- 475 °C, 2-500 °C, 3-575 °C

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

6 Время контакта сырья с катализатором



1 – глубина превращения

2 – выход бензина

3 – выход газа

4 – выход кокса

○ - аморфный катализатор

● - цеолитсодержащий катализатор

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Разновидности процесса

- Установки с крупногранулированным шариковым катализатором (Г-43-102).
- Установки с пылевидным (микросферическим) катализатором, работающих в режиме псевдоожижения.
- Установки с микросферическим катализатором, работающих в режиме транспорта катализатора (Г- 43-107).
- Установки крекинга типа MSCC (миллисекундный каталитический крекинг).

ВАРИАНТЫ СХЕМ РЕАКТОРНО-РЕГЕНЕРАТИВНЫХ БЛОКОВ КК

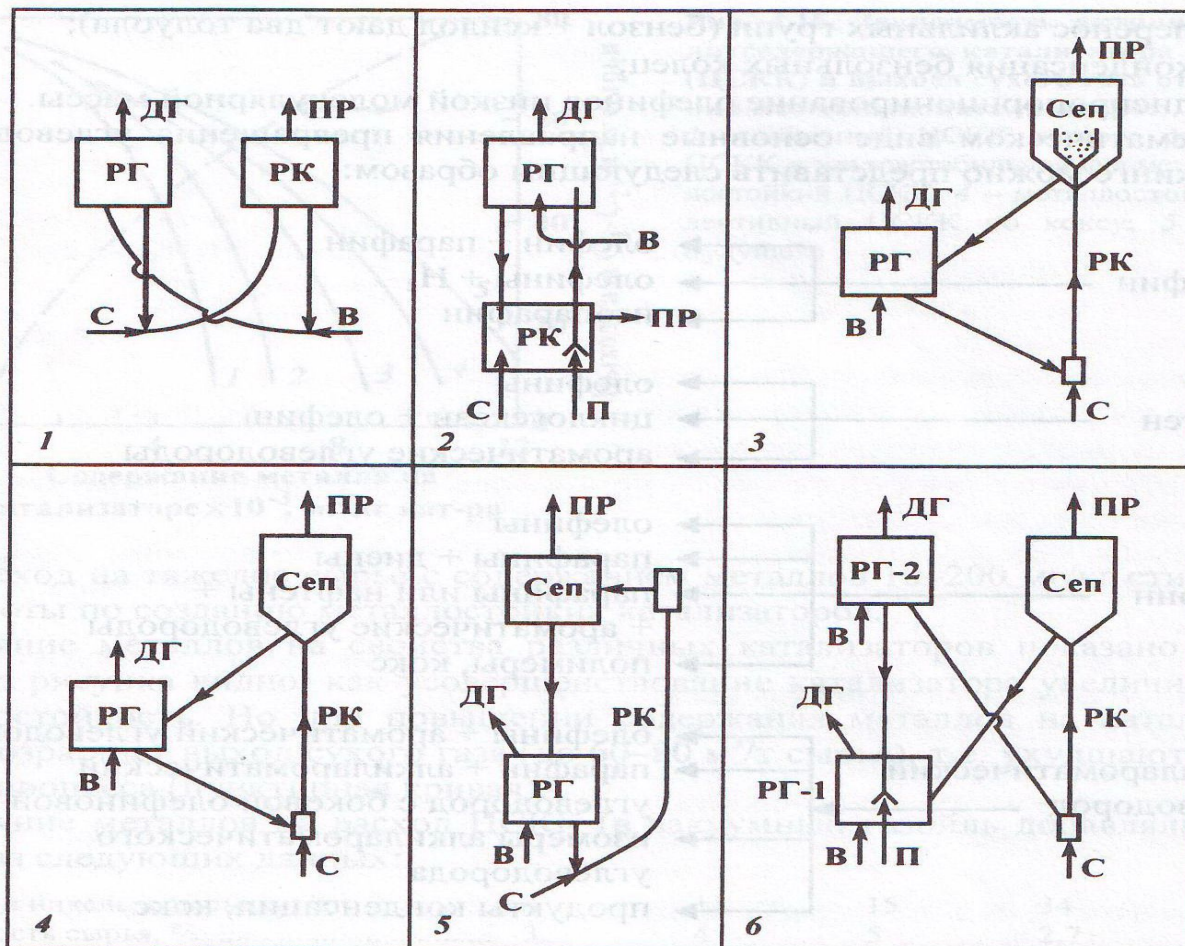


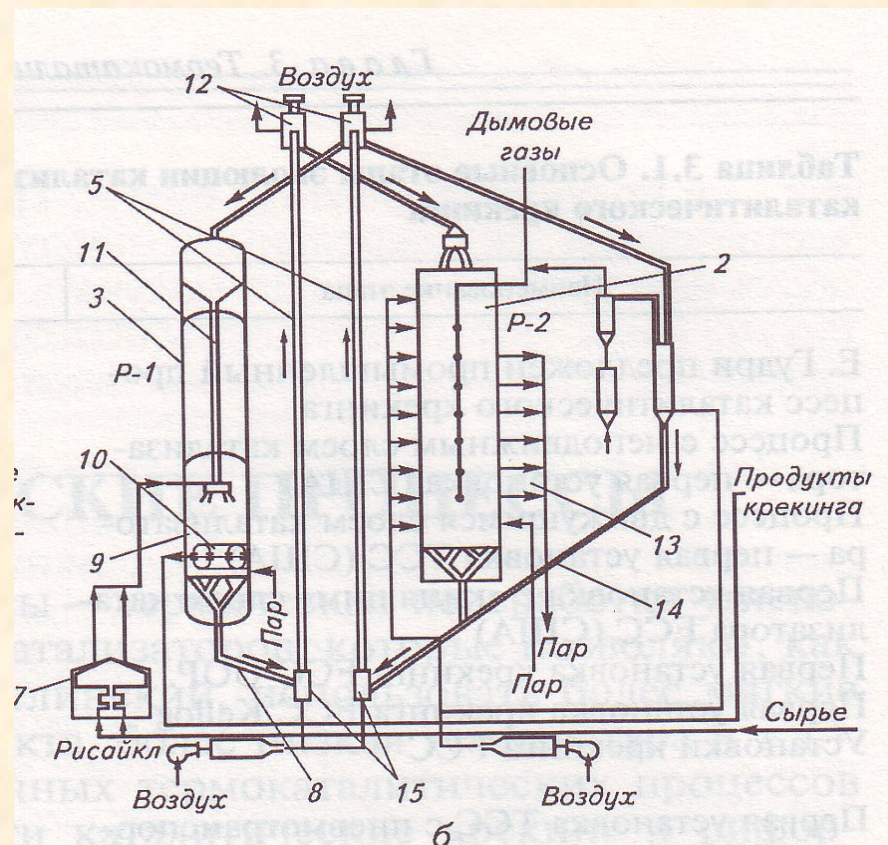
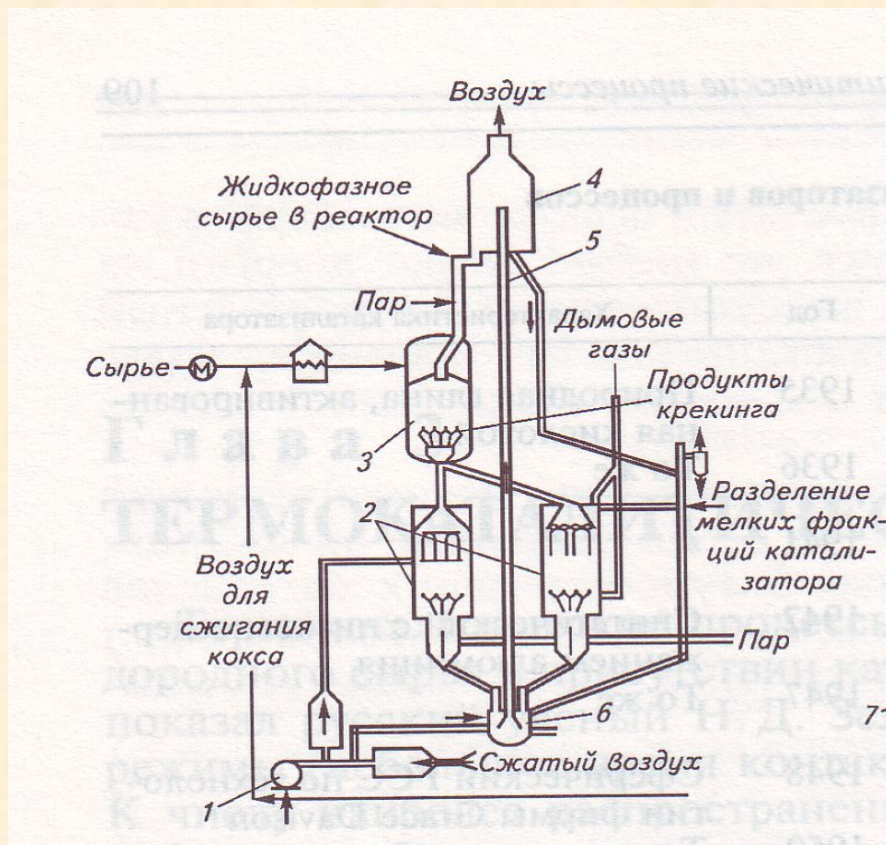
Рис. 4.16. Варианты схем реакторно-регенераторных блоков различных систем каталитического крекинга:

1 – модель III; 2 – модель V; 3 – модель Г-43-107; 4 – модель "UOP" (Г-43-107А); 5 – система фирмы "Келлог"; 6 – система фирмы "Тотал";

РК – реактор; РГ – регенератор; Сеп – сепаратор; С – сырье; ПР – продукты реакции; ДГ – дымовые газы; В – воздух; П – водяной пар;

Жирными линиями показано движение катализатора

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ



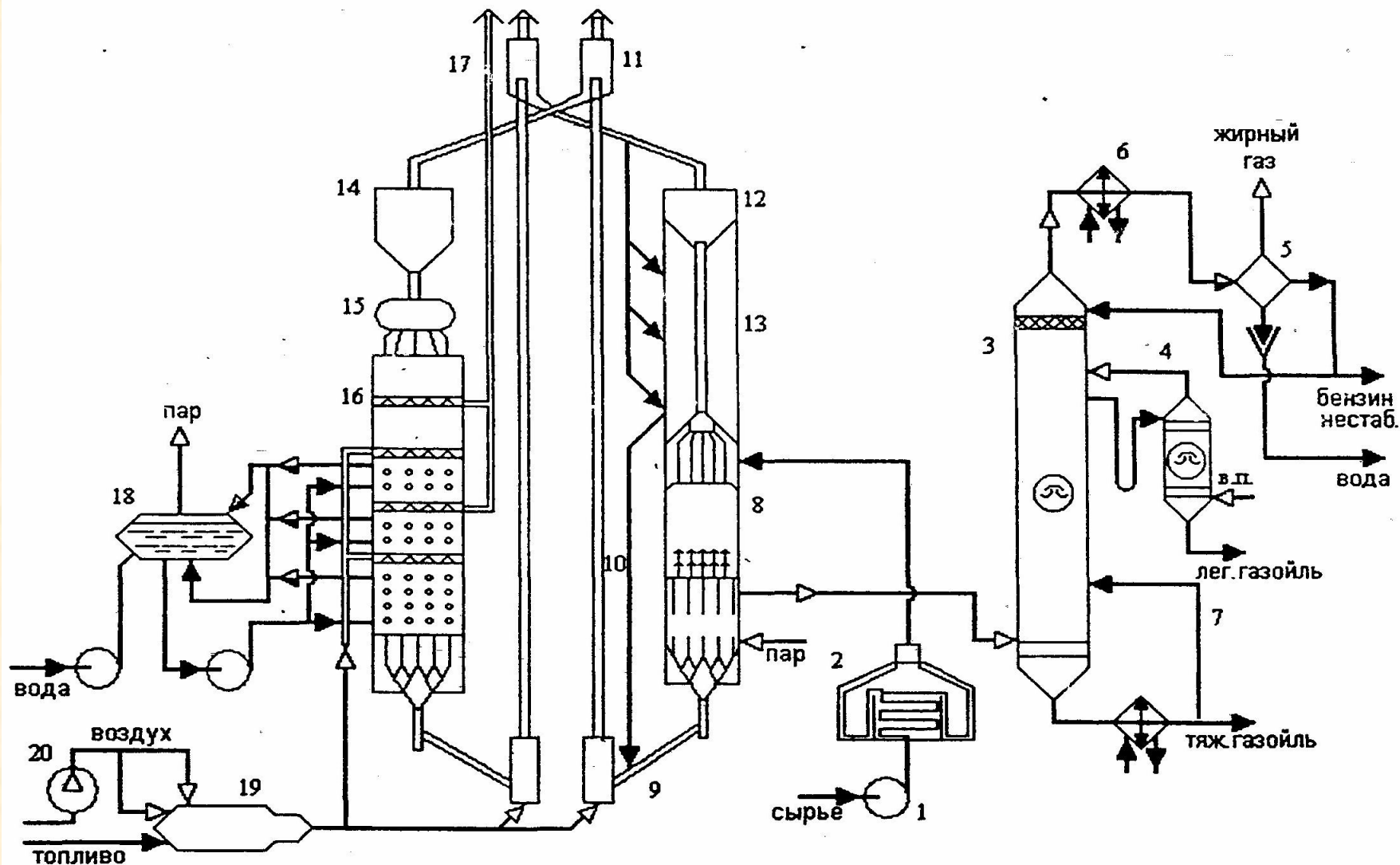
Реакторно-регенеративный блок КК с движущимся слоем шарикового катализатора

Установка ТСС (США)

Установка Г-43-102

2 – регенератор, 3 - реактор

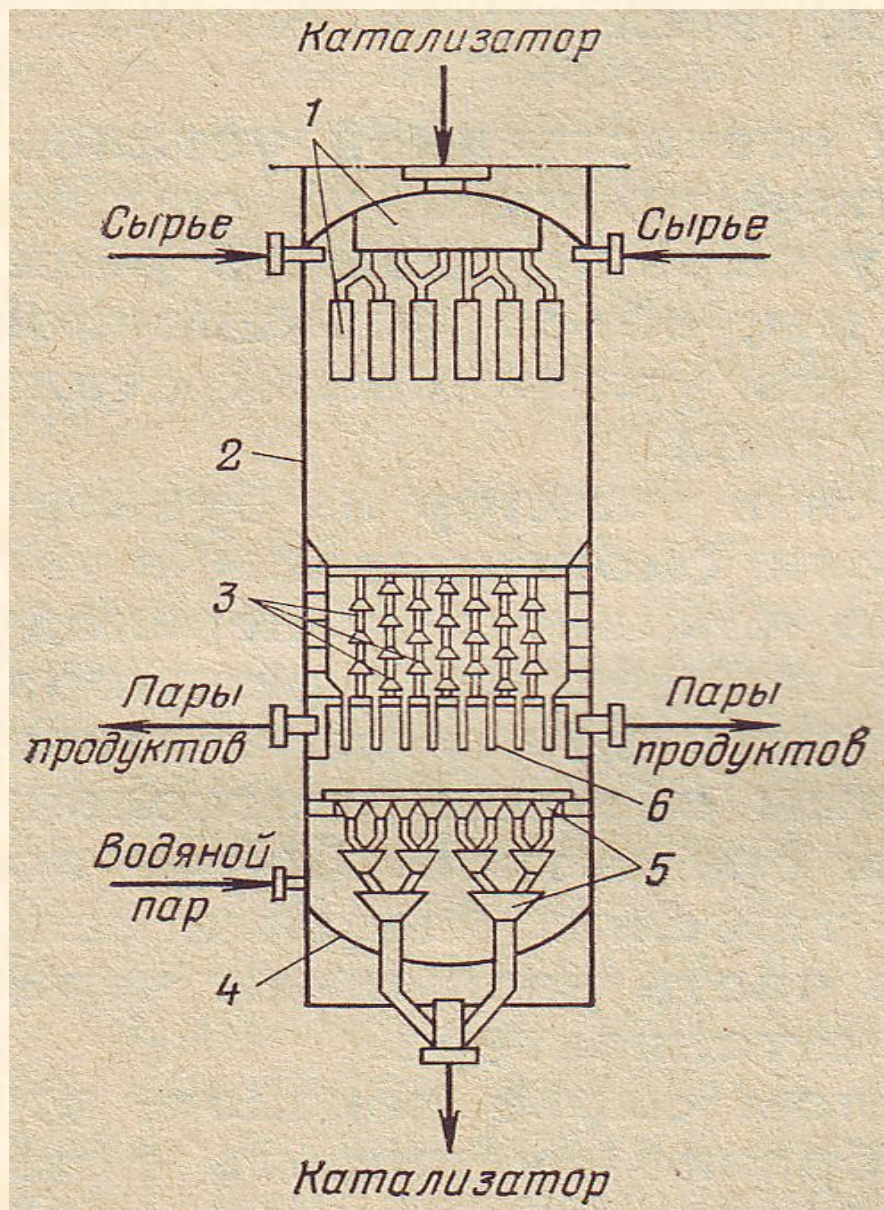
УСТАНОВКА Г-43-102 КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ



УСТАНОВКА Г-43-102 КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Реактор установки Г-43-102

- 1-верхний
распределитель
катализатора
- 2 – корпус
- 3 – патрубки для отвода
паров (гирлянды)
- 4 – днище
- 5 – нижний
распределитель
катализатора
- 6 – переточные трубы



УСТАНОВКА Г-43-102 КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

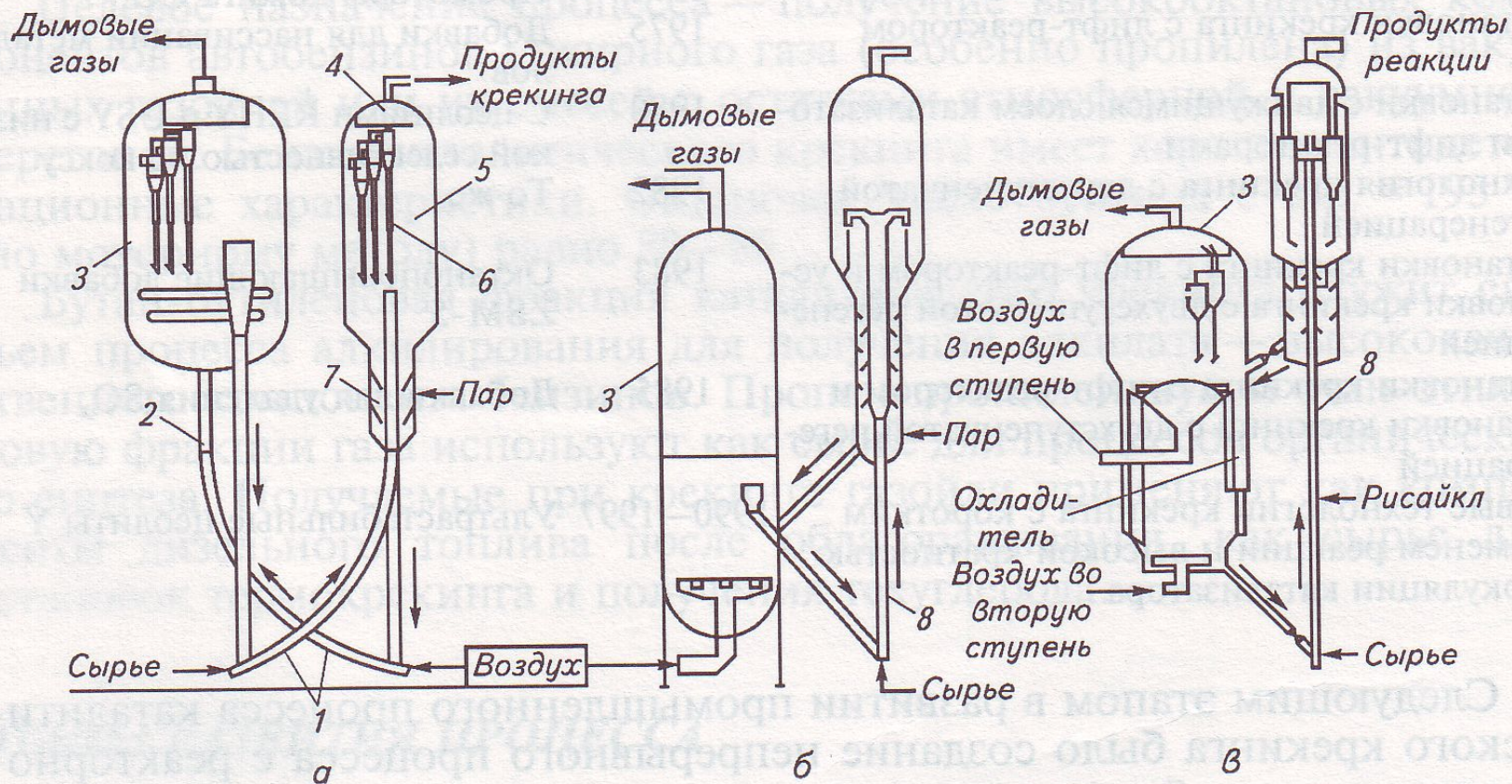
Температура, оС	
Сырья	350-420
В реакторе	450-490
В регенераторе	590-650
Давление, МПа	
В реакторе	0,07
В регенераторе	0,02
Кратность циркуляции катализатора, т/т сырья	1,8-2,5
Время контакта катализатора с сырьем, с	1200

ПРИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА КК 43-102

Продукты, % масс.

Газ.....	12-16
Бензин.....	25-30
Легкий газойль	40-45
Тяжелый газойль.....	20-25
Кокс.....	3-5

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

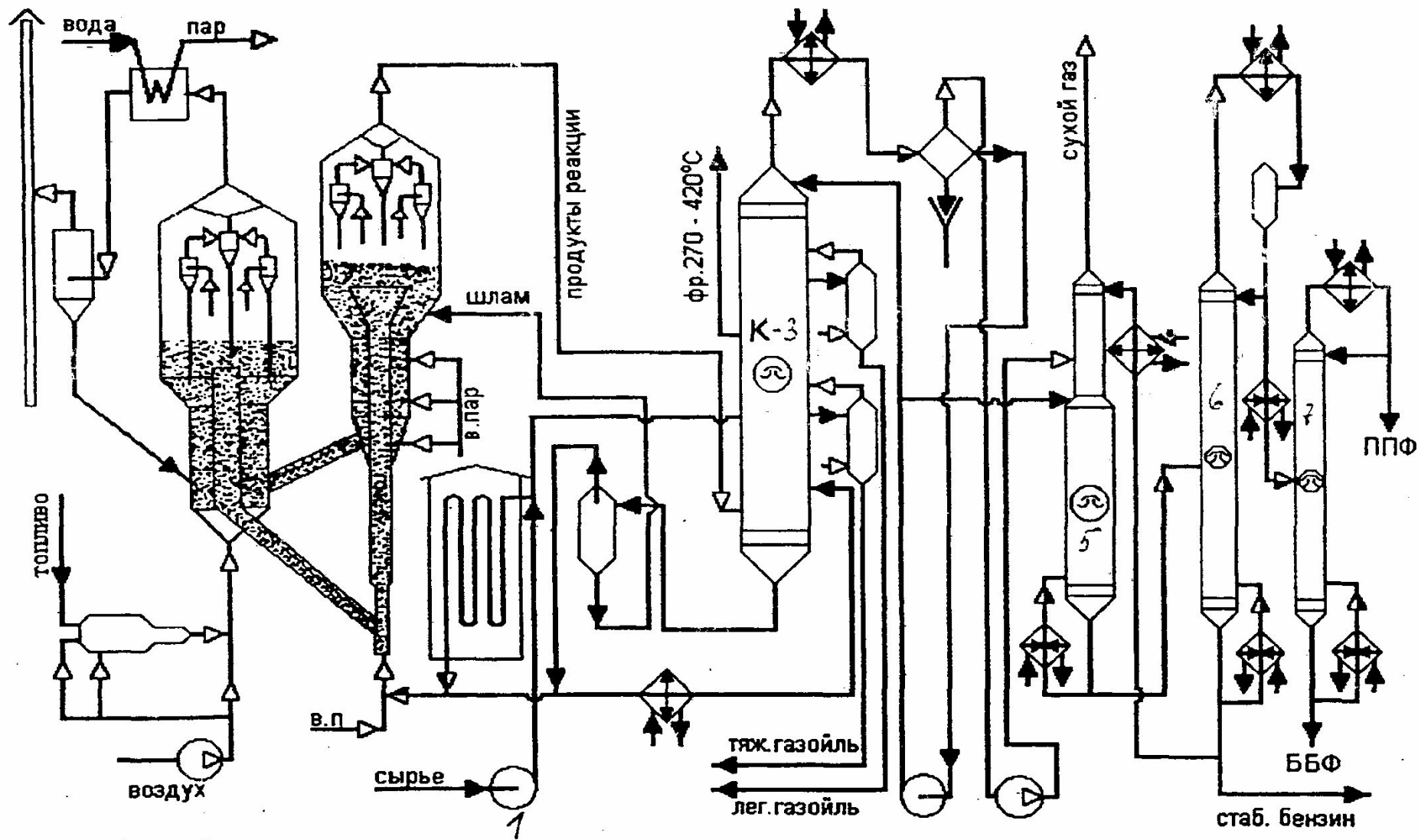


А) с кипящим (псевдооживленным) слоем катализатора

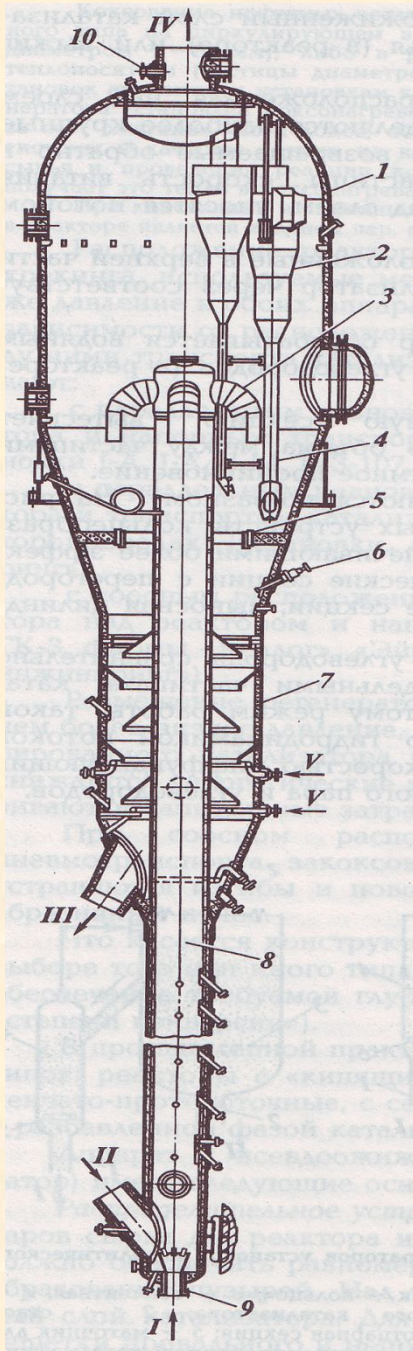
Б) с лифт-реактором

В) с лифт-реактором и двухступенчатым регенератором

УСТАНОВКА Г-43-107 КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ



РЕАКТОР УСТАНОВКИ Г-43-107



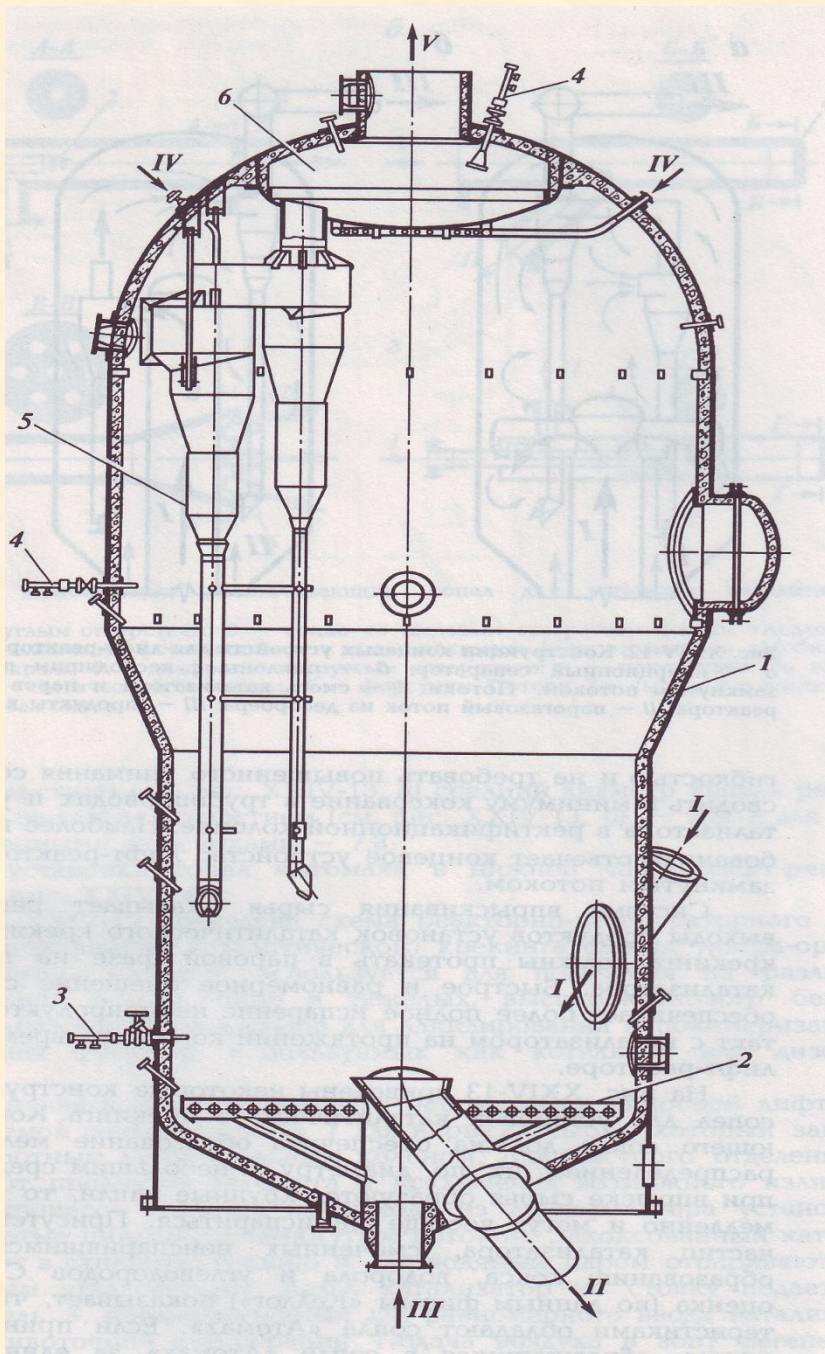
I – СЫРЬЕ
II – РЕГЕНЕРИРОВАННЫЙ КАТАЛИЗАТОР
III – ЗАКОКСОВАННЫЙ КАТАЛИЗАТОР
IV – ПРОДУКТЫ КРЕКИНГА
V – ВОДЯНОЙ ПАР

1- корпус
2 – двухступенчатый циклон
3 – баллистический циклон
4 – стояки циклона
5 – подвижная опора
6 – форсунки для шлама
7 – десорбер
8 – лифт-реактор
9 – сопло
10 – штуцер предохранительного клапана

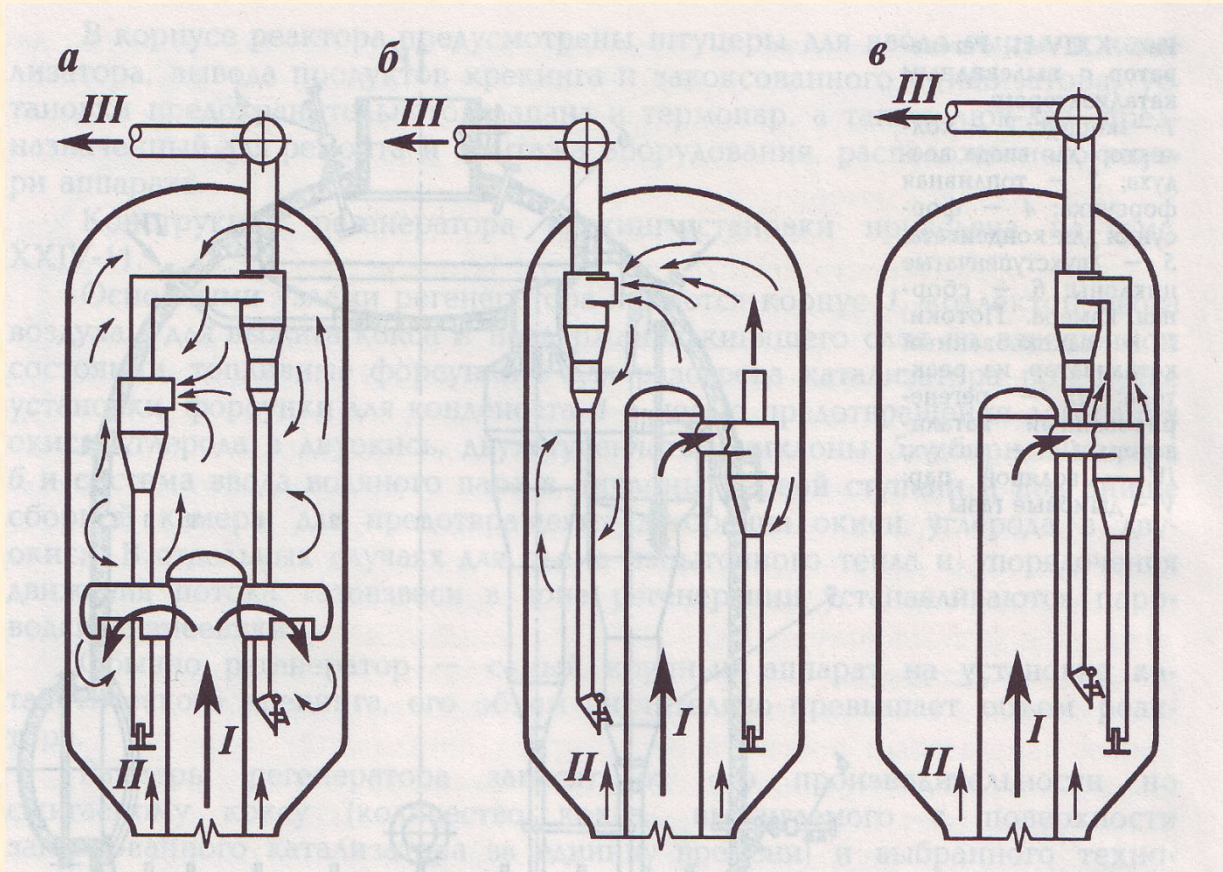
РЕГЕНЕРАТОР УСТАНОВКИ Г-43-107

I – закоксованный катализатор
II – регенерированный катализатор
III – воздух
IV – водяной пар
V – дымовые газы

1 – корпус
2 – коллектор для ввода воздуха
3 – топливная форсунка
4 – форсунки для конденсата
5 – двухступенчатый циклон
6 – сборная камера



УСТАНОВКА Г-43-107 КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ



I – смесь катализатора и паров нефтепродуктов из лифт-реактора
II – парогазовый поток из десорбера
III – продукты крекинга

Конструкции концевых устройств лифт-реактора

- А) инерционный сепаратор, Б) циклоны с восходящим потоком,
В) циклоны с замкнутым потоком

УСТАНОВКА Г-43-107 КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Температура крекинга, оС	515-520
Массовая скорость подачи сырья, ч-1	80-100
Кратность циркуляции	5,5-6,0
Давление в реакторе, МПа	0,15
Температура в регенераторе, оС	650-670
Давление в регенераторе, МПа	0,15
Содержание остаточного кокса на катализаторе, % масс.	Менее 0,1

ПРИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА 43-107

Продукты, % масс.

Газ.....	1,5-3
ППФ.....	5-7
ББФ	8-10
C ₅ -195 °C.....	40-45
195-350 °C.....	27-30
>350 °C.....	7-9
Кокс+потери.....	3-4

MSCC

В 1991 г. фирма Барко (США) предложила технологию нового процесса каталитического крекинга с ультракоротким временем контакта – MSCC (ККМС).

Ключевые особенности процесса:

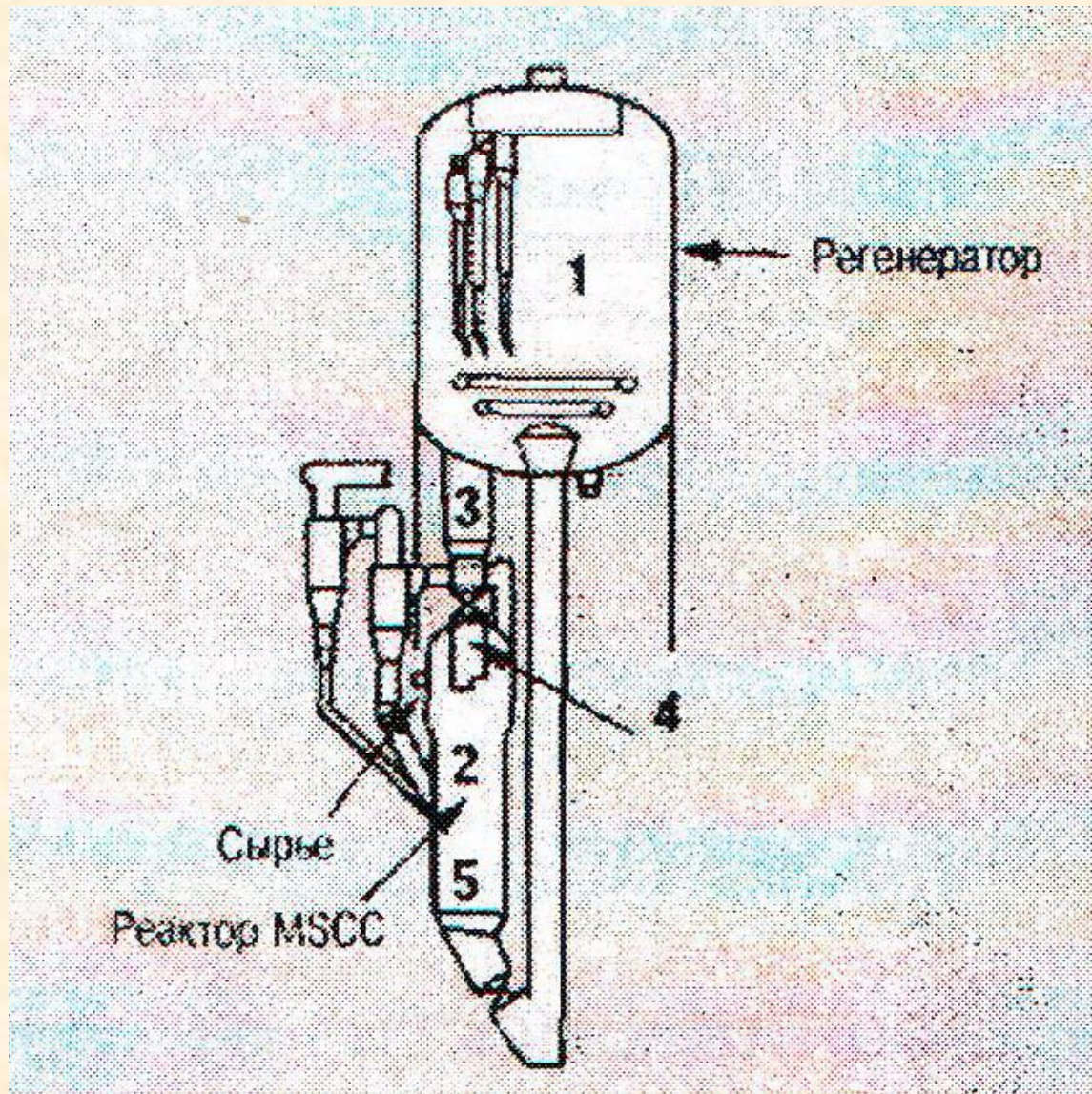
- уникальная система распределения сырья и контакта сырья с катализатором;
- зона реакции с ультракоротким временем контакта (до 0,1 с);
- горячая отпарка отработанного катализатора;
- небольшой реактор с холодной стенкой и одноступенчатыми внешними циклонами;
- отсутствие лифт-реактора.

MSCC

Обеспечивает

- Значительное повышение выхода целевых продуктов
- Улучшение качества продуктов
- Повышение надежности и снижение эксплуатационных и капитальных затрат

MSCC



MSCC

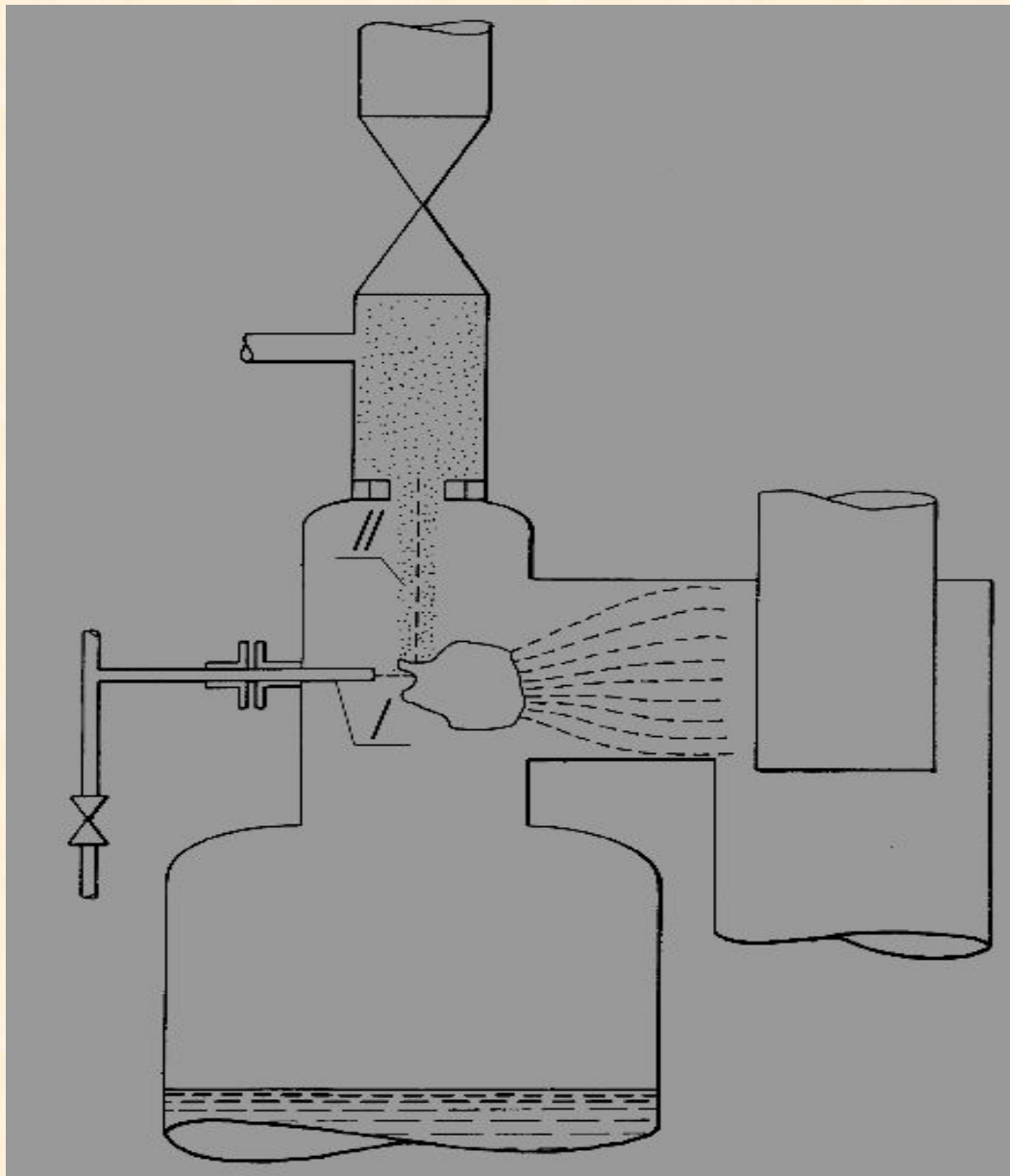


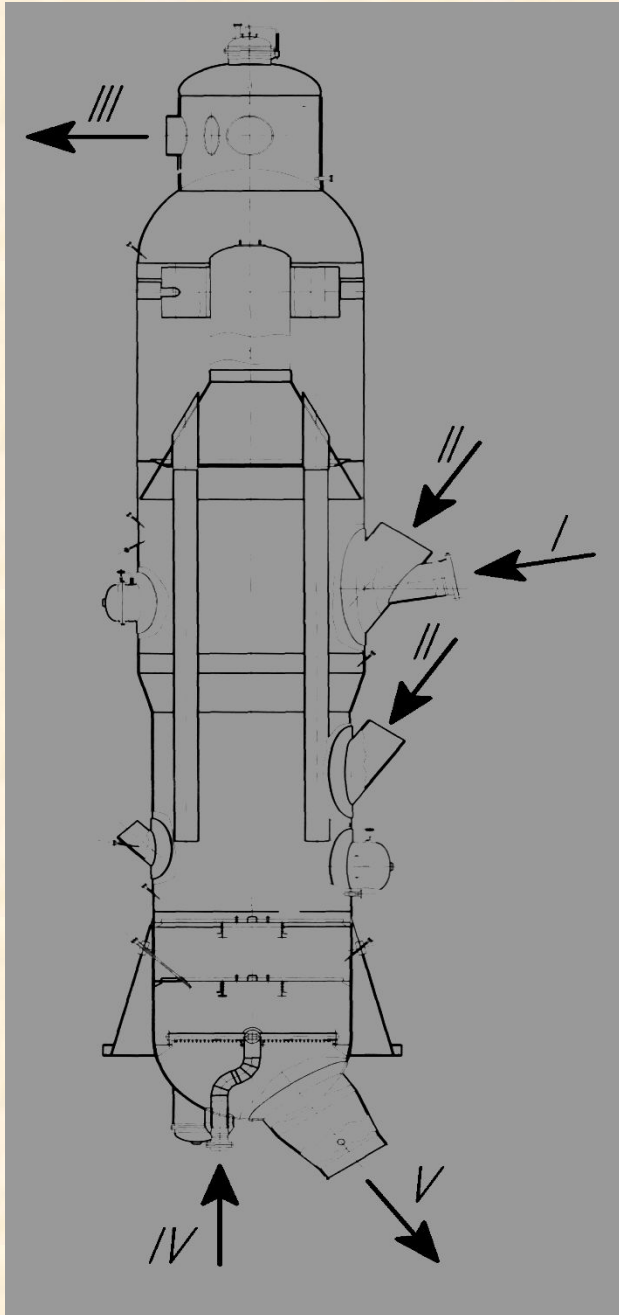
Схема контакта
сырья с ниспадающим
катализатором

I – ввод сырья;

II – “завеса” контакта

MSCC

Реактор MSCC



I – ввод сырья;

II – ввод катализатора;

III – вывод продуктов крекинга;

IV – ввод ВП на отпарку;

V – вывод катализатора из реактора

MSCC

Преимущества малого времени контакта

- 1 Снижение температуры в регенераторе
- 2 Повышение кратности циркуляции катализатора
- 3 Увеличение выходов продуктов
- 4 Меньшая необходимость в охлаждении катализатора
- 5 Большая эффективность при переработке остаточного сырья
- 6 Снижение выхода сухого газа
- 7 Повышение выхода бензина
- 8 Повышение ОЧИ бензина
- 9 Уменьшение реакций дегидрирования

ПРИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА MSCC

Продукты, % масс.

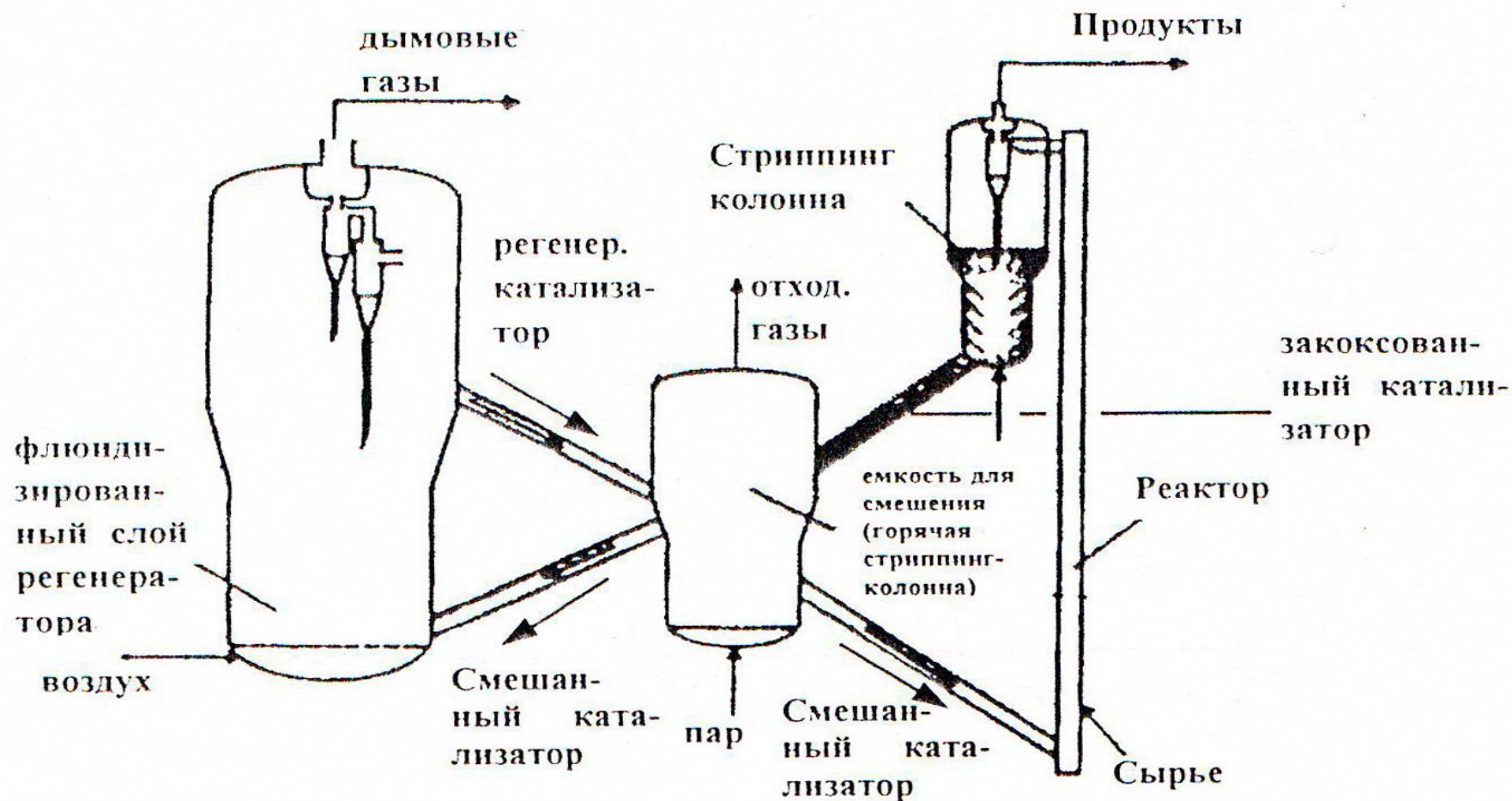
Сухой газ.....	2,73
ППФ.....	6,47
ББФ	10,86
Бензин.....	52,86
ЛГ.....	12,4
Кубовый остаток.....	9,31
Кокс+потери.....	5,45

ПРОДУКТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

	ККФ	МСКК
Плотность сырья, кг/м ³	916	913
Коксуемость сырья, %	1,2	1,2
Выход продуктов, % (об.)		
С1-С2	7,4	3,6
С3-С4	21,5	20,4
Бензин (нк-221оС)	50,4	57,0
Легкий газойль (2210260оС)	21,5	20,6
Тяжелый газойль (более 360оС)	9,1	9,0
Кокс, % масс.	5,8	5,5

РЕАКТОРНЫЙ БЛОК УСТАНОВКИ РЕТРО FCC (ФИРМА UOP)

Технологическая схема процесса RxCat



МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС РЕТРО FCC И ТРАДИЦИОННОГО ККФ

Продукт	Традиционный процесс ККФ	Процесс RetroFCC
H ₂ S, H ₂ , C ₁ и C ₂	2,0	3,0
Этилен	1,0	6,0
Пропан	1,8	2,0
Пропилен	4,7	22,0
Бутаны	4,5	5,0
Бутилены	6,5	14,0
Нафта	53,5	28,0
Дистиллят	14,0	9,5
Котельное топливо	7,0	5,0
Кокс	5,0	5,5

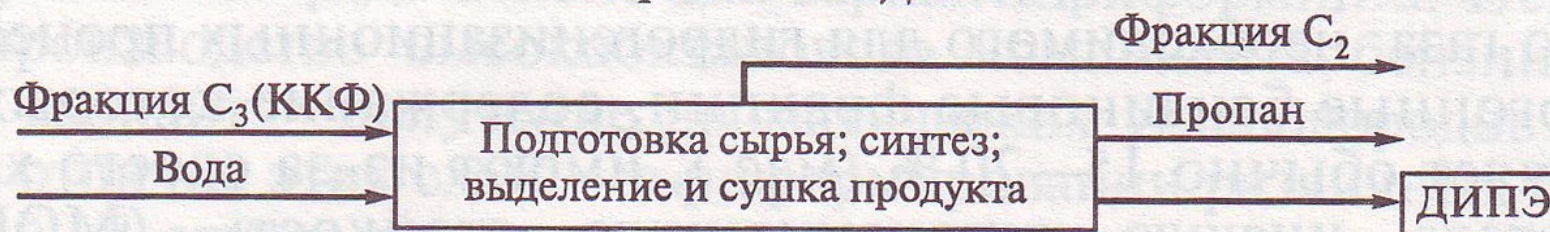
ПРОДУКТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Газообразные продукты

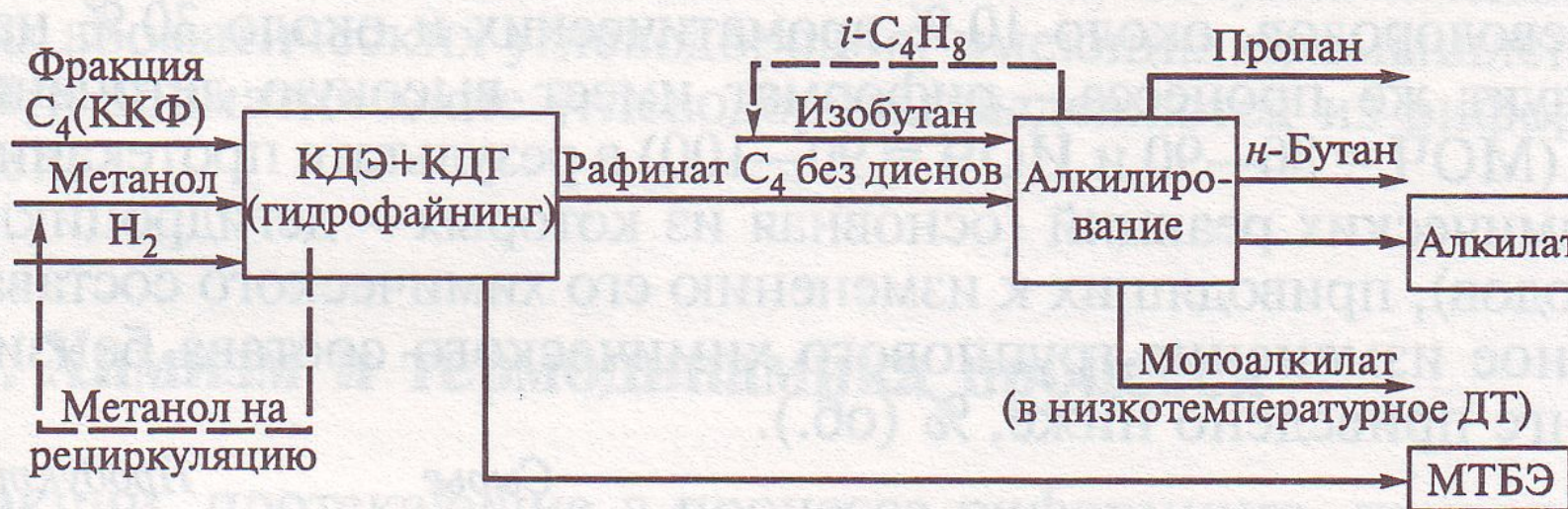
Водород	0,1
Метан	3,4
Этилен	4,5
Этан	2,8
Пропилен	23,8
Пропан	10,7
Н-бутилен	15,9
Н-бутан	5,8
Изобутан	25,2
Изобутилен	7,8
Итого	100

ПРОДУКТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

I. Производство ДИПЭ



II. Производство МТБЭ и алкилата



ПРОДУКТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Бензин КК – содержит

Непредельных – до 35%

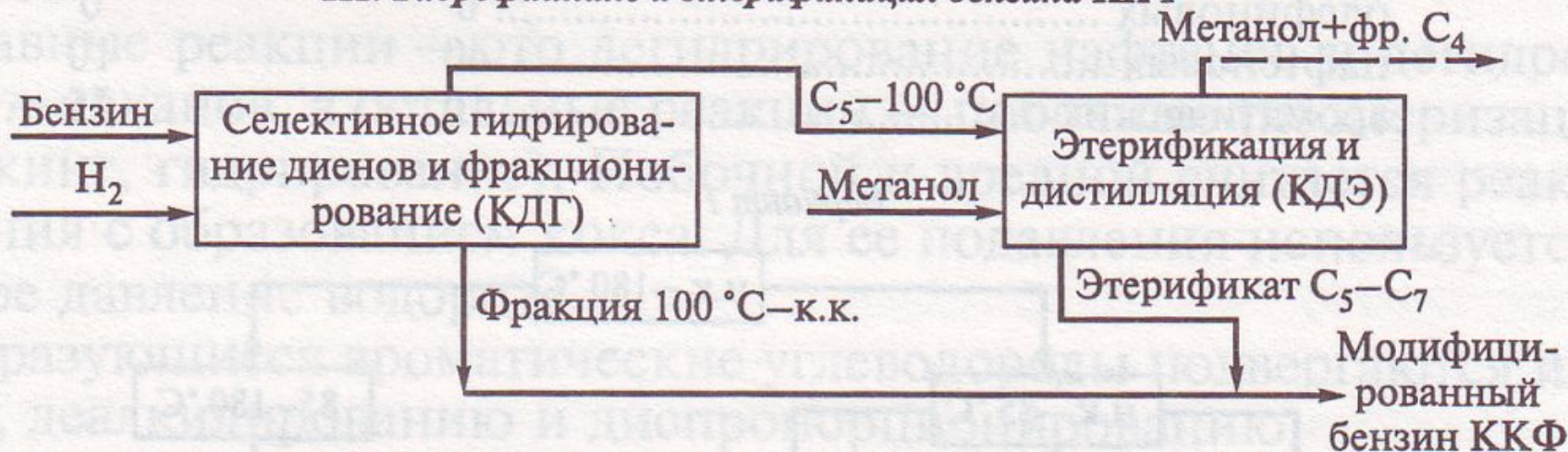
Ароматических – до 25%

Октановое число – 89-94 (ОЧИ) или 80-95 (ОЧМ)

Содержит сернистые соединения

Для облагораживания применяют дополнительные технологии

III. Гидрофайнинг и этерификация бензина ККФ



ПРОДУКТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Легкий газойль КК –
богат ароматическими
углеводородами
Компонент ДТ после ГО
Без ГО – как печное или
котельное топливо

Тяжелый газойль КК –
богат ароматическими
углеводородами
Сырье – техуглерода,
УЗК, электродного кокса

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НА ПРЕДПРИЯТИЯХ РОССИИ

- **КК на мазуте – нет**
- **МСКК - нет**



КК В РОССИИ В ПЕРИОД 2012-2015 ГГ.

НПЗ	Производительность, тыс.т/г	Год ввода
Куйбышевский НПЗ	1250	2012
Сызранский НПЗ	1250	2014
Нижегороднефтеоргсинтез (2-я установка)	1500	2015
Пермнефтеоргсинтез	1500	2015
Волгограднефтепереработка Комплекс каталитического крекинга для переработки тяжелых остатков	1500	2015
Газпром нефтехим Салават Каталитический крекинг с гидроочисткой бензина	1200	2015
Орскнефтеоргсинтез	800	2015



УЗЕЛ ВВОДА СЫРЬЯ

