

## ЛЕКЦИЯ 5. Нефть

Нефть является наиболее важным сырьем для современного общества. Нефть и ее продукты являются основным источником энергии в промышленности и транспорте. Примерно 450 нефтеперерабатывающих заводов во всем мире получают из сырой нефти транспортное топливо (бензин, дт, керосин), смазочные масла сырье и сырье для других химических производств. Катализаторы играют ключевую роль во всех этих процессах.

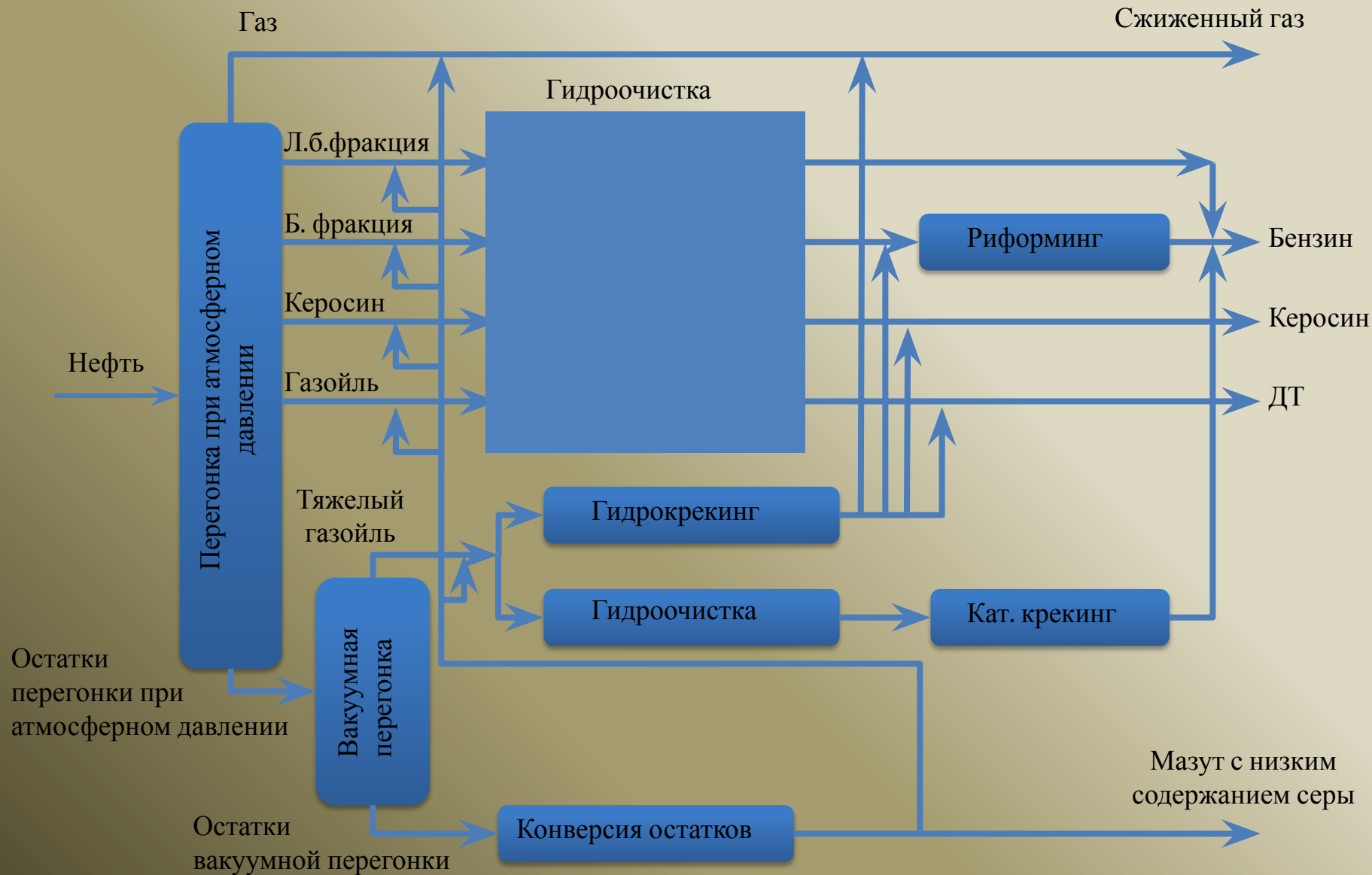


! На начало III тысячелетия общие запасы нефти оценивались в  $1,035 \cdot 10^{12}$  баррелей. На 1999 год расход нефти составлял  $27 \cdot 10^9$  баррелей, это означает что нефти при нынешнем потреблении хватит примерно на 40 лет.

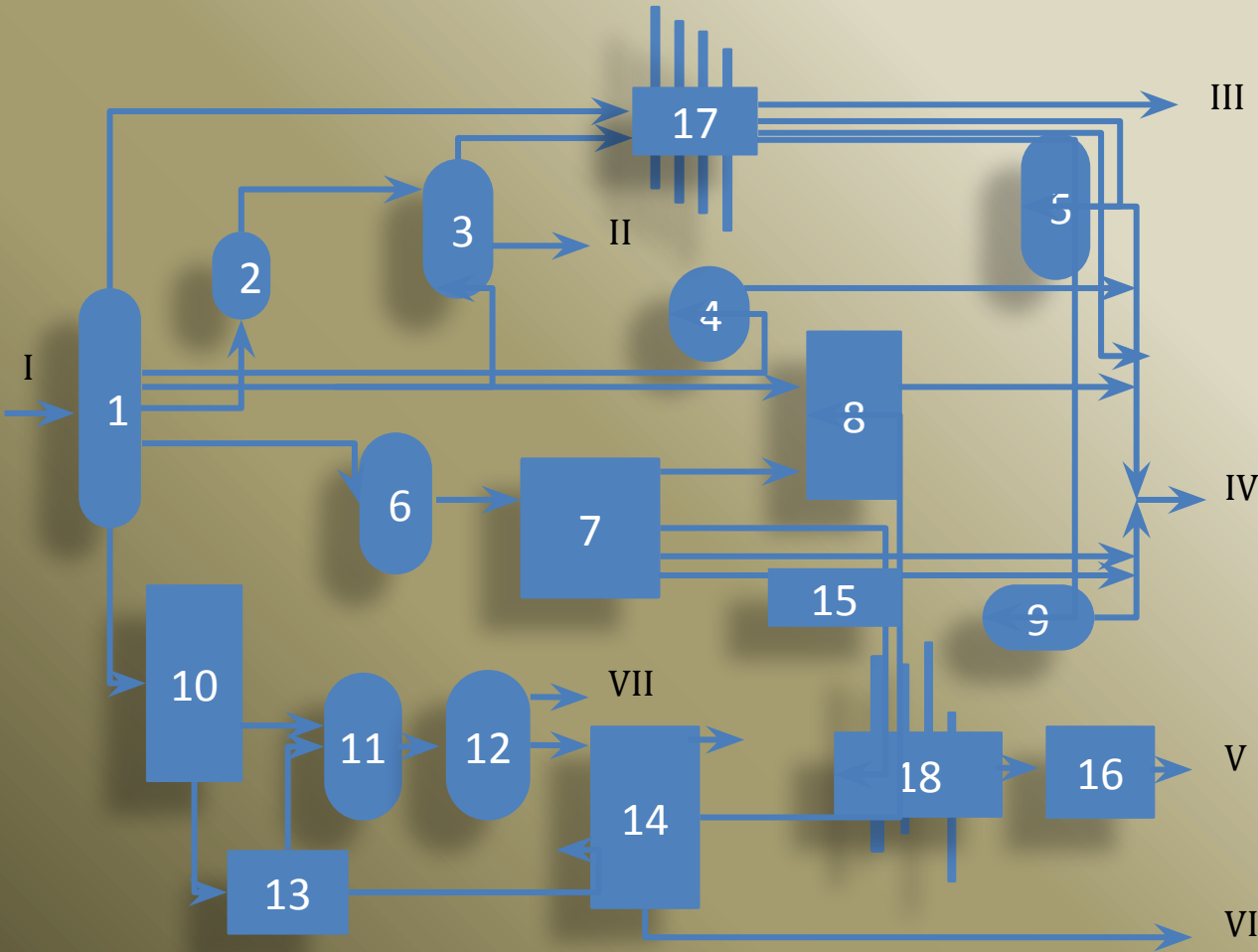
## ЛЕКЦИЯ 5. Характеристики «средней» сырой нефти

Фракция	Температура кипения, С°	Объемный %	Плотность кг/л	Содержание серы, вес %
Газ	–	1,5	0,5 – 0,6	0
Легкий бензин ( $\leq C_5$ )	< 80	6	0,66	0
Тяжелый бензин ( $C_5 - C_{10}$ )	80 – 170	15	0,74	0,02
Керосин	170 – 220	9	0,79	0,1
Газойль	220 – 360	25	0,83 – 0,87	0,8
Тяжелый газойль ( $C_{20} - C_{40}$ )	360 – 530	23	0,92	1,4
Остатки ( $\geq C_{40}$ )	> 530	20	1,02	2,2

# ЛЕКЦИЯ 5. Структура нефтепереработки



# ЛЕКЦИЯ 5. Структура нефтепереработки



1. Первоначальная перегонка сырья;
2. Гидродепарафинизация;
3. Каталитическая гидродесульфуризация;
4. Риформинг;
5. Изомеризация;
6. Гидроочистка;
7. Каталитический крекинг;
8. Гидрокрекинг;
9. Алкилирование;
10. Вакуумная дистилляция;
11. Экстракция фурфурола;
12. Гидродепарафинизация масел
13. Деасфальтизация
14. Коксование
15. Гидродесульфуризация тяжелого газойля
16. Очистка олефинов
17. Завод газообразных алканов
18. Завод газообразных олефинов

I – нефть; II – керосин; III – пропан-бутановая фракция; IV – бензин; V – жидкие олефины; VI – кокс; VII – масла.

## ЛЕКЦИЯ 5. Типичный состав катализаторов нефтепереработки

Процесс	Цель процесса	Катализатор
Гидроочистка	Удаление гетероатомов ( <i>S, N, O, Me</i> )	–
Гидрообессеривание Деазотирование Деоксигенирование Деароматизация Деметаллизация	Удаление серы – на выходе $H_2S$ Удаление азота – на выходе $NH_3$ Удаление кислорода – на выходе $H_2O$ Удаление ароматических соединений Удаление металла в виде сульфидов металлов	$Co-MoS_2/Al_2O_3$ $Co-WS_2/Al_2O_3$ $Ni-MoS_2/Al_2O_3$
Риформинг	Конверсия бензиновой фракции в высококачественный бензин (высокое ОЧ). Побочный продукт – $H_2$	$Pt-Re/Al_2O_3$ $Pt-Ir/Al_2O_3$
Гидрокрекинг	Конверсия газойля в транспортное топливо.	$Ni-Mo, Ni-W, Ni-Pd$ , кислотный носитель ( $Al_2O_3$ , цеолит)
Мягкий крекинг	Крекинг при низком давлении	–
Депарафинизация	Селективный гидрокрекинг парафинов	–
Каталитический крекинг	Конверсия тяжелого газойля в транспортное топливо	Цеолит Y
Конверсия остатков	Конверсия остатков (в среде водорода) в мазут с низким содержанием серы	–

# ЛЕКЦИЯ 5. Крекинг

Крекинг – важнейший процесс нефтепереработки, наиболее многотоннажный промышленный каталитический процесс.

Сырьем для каталитического крекинга обычно служат нефтяные фракции с температурами кипения 350 – 580 °С.

## Направления переработки:

- ❖ Топливный вариант:  
максимальный выход бензина (до 56%)
- ❖ Нефтехимический вариант:  
выход бензина (42 – 44%) + ППФ, ББФ (20 – 25%)
- ❖ Глубокий каталитический крекинг:  
выход бензина (25 – 30%) + ППФ, ББФ (40– 45%)



Установка каталитического крекинга Г-43-107

# ЛЕКЦИЯ 5. История развития крекинга

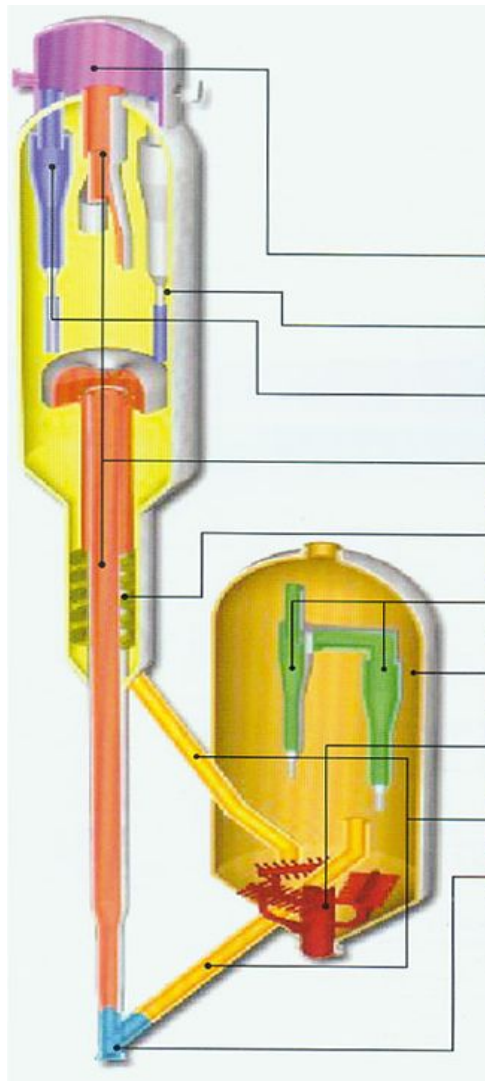
Совершенствование катализатора	Совершенствование процесса				
	Процесс	V, час <sup>-1</sup>	T, °C	Сырье нк /кк	Выход бензина % масс.
$AlCl_3$	Суспензия хлорида алюминия в жидких углеводородах – 20-е годы. Стационарный слой, время контакта – часы.	-	-	-	-
Природные глины	Процесс Гудри – 30-е годы (1936 г.) Стационарный слой, время контакта – часы.	0,5	450	200 – 350	15 – 18
Синтетические алюмосиликаты	Движущийся слой – 40-е годы (1943 г.) ТСС, время контакта – 10-15 мин.	1,5 – 3	480	200 – 350	25 – 30
Цеолитсодержащие катализаторы	Псевдооживленный слой – 50-е (1949 г.) FCC, время контакта – 3-5 мин.	10 – 16	500	350 – 500	45 – 50
Бицеолитные и ультрастабильные катализаторы	Восходящий поток – 70-80-е годы. Лифт-реактор, время контакта – 2-5 сек.	30 – 50	515	350 – 580	50 – 53
	Миллисекундный и глубокий крекинг – 90-е . Время контакта – 0,3 сек.	150	540	350 – 580 + нефтяные остатки	56 – 58

## ЛЕКЦИЯ 5. Продукты каталитического крекинга

1.  $C_4$  и более легкие углеводороды (ПБФ) – моторное топливо, бытовой газ, сырье для алкилирования.
2. Легкий крекинг-бензин ( $T_{\text{кип}} 18 - 93^\circ\text{C}$ ) – компонент бензина, сырье для этерификации.
3. Промежуточный крекинг-бензин ( $T_{\text{кип}} 93 - 165^\circ\text{C}$ ) – сырье для каталитического риформинга, компонент бензина (после удаления диолефинов).
4. Тяжелый крекинг-бензин ( $T_{\text{кип}} 150 - 235^\circ\text{C}$ ) – реактивное топливо (необходима гидроочистка), сырье для получения ароматических соединений.
5. Фракция с  $T_{\text{кип}}$  более  $235^\circ\text{C}$  – дизельное топливо (после деароматизации и обессеривания).



# ЛЕКЦИЯ 5. Схема установки FCC



- Нагнетательная камера
- Кожух реактора
- Циклоны реактора
- Внутренние стояки реактора
- Пароотбойники
- Циклоны регенератора
- Кожух регенератора
- Воздухораспределители
- Линии транспортировки катализатора
- Тройник

## ЛЕКЦИЯ 5. Свойства катализатора крекинга

Катализатор крекинга – частица диаметром 70 мкм. Состоит из активного компонента (цеолит) и матрицы (связующее и наполнитель, обеспечивает прочность и форму).

1. **Насыпная плотность** 0,65 – 1,0 кг/дм<sup>3</sup> (обычно 0,72 – 0,82 кг/дм<sup>3</sup>). Влияет на скорость циркуляции катализатора, унос катализатора.
2. **Объем пор катализатора** 0,3 – 0,5 см<sup>3</sup>/г. Влияет на отпаривание катализатора.
3. **Распределение частиц по размерам**  
Российский ГОСТ: < 20 мкм – 1-5%  
< 40 мкм – 8-20%  
< 100 мкм – 75-85%  
< 160 мкм – 1-2%

## ЛЕКЦИЯ 5. Свойства катализатора крекинга

- Истираемость** (износоустойчивость, индекс Дэвисона). Показывает сколько % частиц осталось в нужной фракции после определенных условий истирания. Должно быть 95-98%.
- Химический состав** (весовые %):

$\text{Na}_2\text{O}$	-	0,2 – 0,5% (активность)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-	30 – 52%
$\text{PZM}_2\text{O}_3$	-	0 – 3% (реакция перераспределение $\text{H}_2$ )
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	< -	0,2 – 0,8% (дегидрирование)
$\text{SiO}_2$	-	остальное
- Стабильная активность катализатора**. Стабильный % выхода бензина при стационарных условиях.
- Конверсия** (степень превращения) 70 – 80%.
- Селективность** до 80%.

## ЛЕКЦИЯ 5. Требования к катализатору крекинга

- ❖ Обеспечивать выход бензина >50% вес.
- ❖ Высокое октановое число получаемого бензина.  
МОЧ: 79,5 – плохо  
82 – хорошо  
ИОЧ: 91 – 94.
- ❖ Низкий удельный расход катализатора. 0,3 – 1,0 кг/т. (В себестоимость продукта стоимость катализатора крекинга – 0,2%).
- ❖ Превращать  $SO_x$  в  $H_2S$ , так как последнее очень легко улавливать.
- ❖ Высокое содержание олефинов в ППФ и ББФ (для нефтехимии).
- ❖ Быть устойчивым к отравлениям ядами (особенно Me: Ni, Fe и V).

## ЛЕКЦИЯ 5. Добавки к катализатору крекинга

1. Промотор дожига CO.  
 $0,06\% \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  – на выходе 500ppm CO вместо 3 – 5%.  
«Улетает» 5 кг платины в год.
2. Добавка для снижения содержания оксидов  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ .  
 $\text{MgAl}_2\text{O}_3$  (магний-алюминиевые шпинели), PЗЭ, Се.
3. Высокое содержание олефинов в ППФ и ББФ. ZSM-5 (в матрице).
4. Устойчивость к Ni и V – вредные металлы.
  - $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Na} \rightarrow$  плавкая эвтектика  $620^\circ\text{C}$ . Добавки: PЗЭ, Sn, Ti образуют ванадаты с температурой плавления  $>700^\circ\text{C}$ .
  - Ni – отличный катализатор дегидрирования ( $\text{O} \rightarrow \text{диO} \rightarrow \text{A} \rightarrow \text{кокс}$ ). Добавки связывающие Ni, например  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  – в таком состоянии никель неактивен.

# ЛЕКЦИЯ 5. Механизм

Термический крекинг (некаталитический) – цепной механизм.

Стадии {

- Инициирование – отрыв атома водорода
- Рост цепи – разрыв связи  $C - C$  в молекуле углеводорода
- Обрыв цепи – диспропорционирование радикала

Каталитический крекинг – ионный механизм.

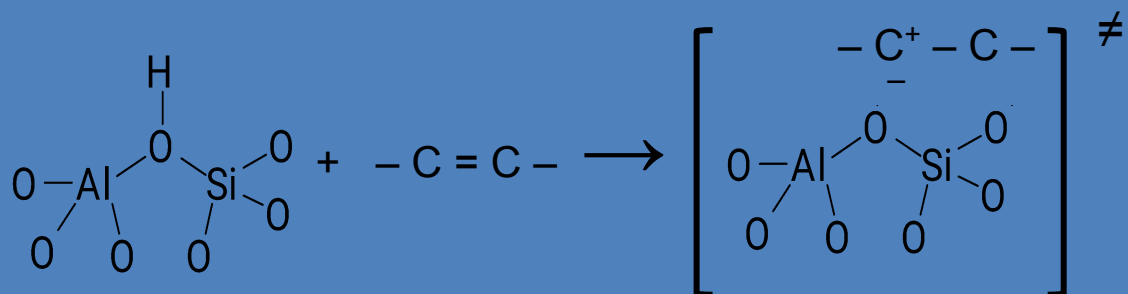
Ионы карбения – производные  $CH_3^+$   
Образуются протонированием алкенов.

Ионы карбония – производные  $CH_5^+$   
Образуются протонированием алканов.

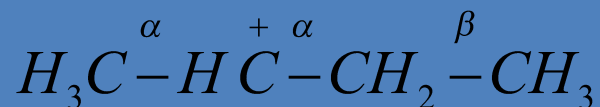
## ЛЕКЦИЯ 5. Механизм реакции

Каталитический крекинг относится к кислотно-основному гетерогенному катализу. Образование карбониевых и карбениевых ионов происходит на кислотных центра Бренстеда.

Например:

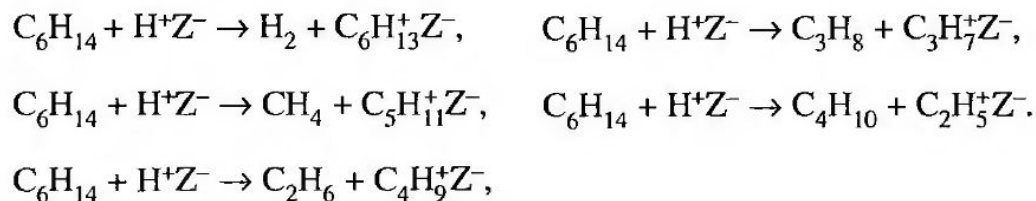


Далее происходит  $\beta$ -расщепление:



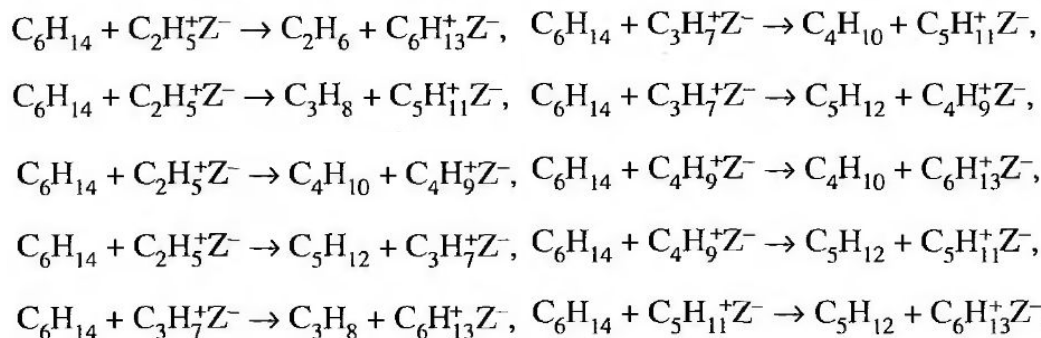
# ЛЕКЦИЯ 5. Механизм реакции (по Войцеховскому)

**Инициирование:**

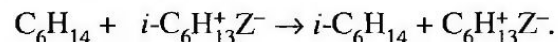


**Продолжение цепи:**

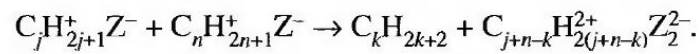
**Диспропорционирование:**



**Изомеризация:**



**Диспропорционирование двух соседних ионов карбения:**



**Перенос цепи:**  $C_6H_{13}^+Z^- \rightarrow C_3H_6 + C_3H_7^+Z^-$ . ( $\beta$ -расщепление)

**Обрыв цепи:**  $C_jH_{2j+1}^+Z^- \rightarrow C_jH_{2j} + H^+Z^-$ .



## ЛЕКЦИЯ 5. Возможные реакции

1. Парафин → Парафин + Олефин
2. Олефины → Олефин + Олефин
3. Нафтен → Нафтен + Олефин (деалкилирование для алкилзамещенных нафтенов)
  - крекинг с раскрытием кольца
  - Арен (дегидрирование)
4. Арен → деалкилирование
  - конденсация, кокс
5. Реакция перераспределения водорода:  
Нафтен + Олефин → Арен + Парафин

## ЛЕКЦИЯ 5. Молекулярно-ситовое действие цеолитов

### Малые и однородные поры:

Препятствие для больших молекул. Первичные реакции идут медленно, вторичные быстро. Сложное протекание бимолекулярных реакций.

Преобладает  $\beta$ -крекинг, растет соотношение алканы:олефины. Увеличивается выход ароматики.

### Большие поры:

Уменьшается вклад вторичных реакций. Увеличивается внутренняя диффузия (разная скорость диффузии для разных по форме и размерам молекул сильно влияет на селективность!). Образуются молекулы разных размеров и конфигураций.

# ЛЕКЦИЯ 5.