

Деструктивные процессы переработки нефти

2. Термокаталитические процессы



Термокаталитические процессы – термическая переработка углеводородного сырья в присутствии катализаторов, которые позволяют использовать более мягкие режимы.

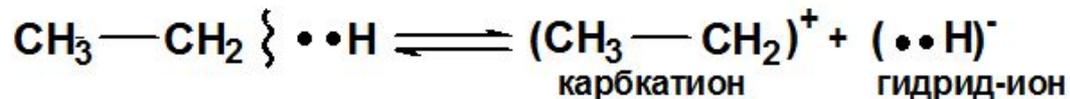
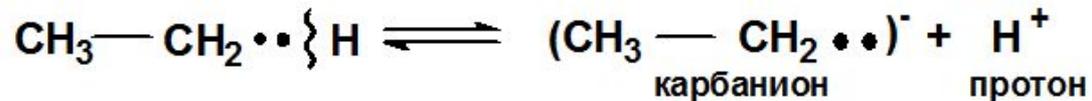
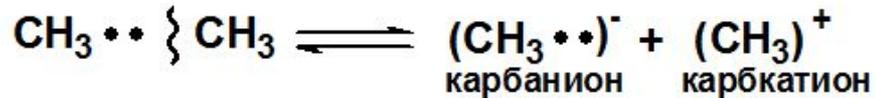
К числу наиболее распространённых термокаталитических процессов нефтепереработки относят *каталитический крекинг* и *каталитический риформинг*.

На сегодняшний день каталитический крекинг является базовым процессом в схемах глубокой переработки нефти.

Основным преимуществом *каталитического крекинга* перед *термическим крекингом* является более высокая скорость реакции в присутствии катализатора и бóльшая ценность получаемых продуктов.

Каталитический крекинг характеризуется одновременным воздействием на сырьё высокой температуры и катализаторов.

Под действием катализаторов происходит гетеролитический разрыв связей «углерод-углерод» или «углерод-водород» с образованием ионов: карбкатионов и карбанионов.



Карбкатионы – чрезвычайно реакционноспособные соединения. Константы скорости ионных реакций на несколько порядков выше аналогичных радикальных реакций.

Например, скорость каткрекинга алканов при температуре 500°C в 40-60 раз больше скорости их термического крекинга.

Реакции углеводородов при *каталитическом крекинге* протекают по *цепному карбкатионному механизму*.

Основные стадии карбокатионного механизма

А. Образование карбокатионов:

1 направление:

Часть молекул алканов подвергается вначале термическому крекингу, образуя олефины. Присоединяют протоны, находящиеся на катализаторе, и превращаются в карбокатионы:



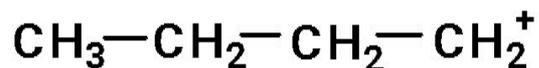
2 направление:

Карбокатион образуется из молекулы алкана при гетеролитическом расщеплении связи C—H, которое происходит под действием кислотного центра катализатора:

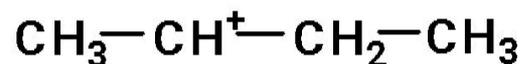


Третичные карбокатионы более устойчивы, чем вторичные и первичные.

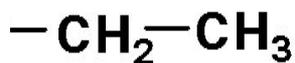
Положительный заряд на третичном атоме углерода частично компенсирован смещением электронов от трёх алкильных групп.



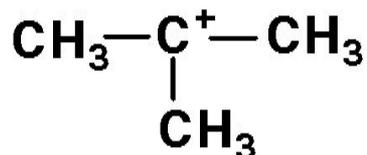
первичный



вторичный



ичный



третичный

Карбокатионы – нестабильные частицы, стремятся к стабилизации.

Отличие карбокатионов от радикалов – их способность к изомеризации.

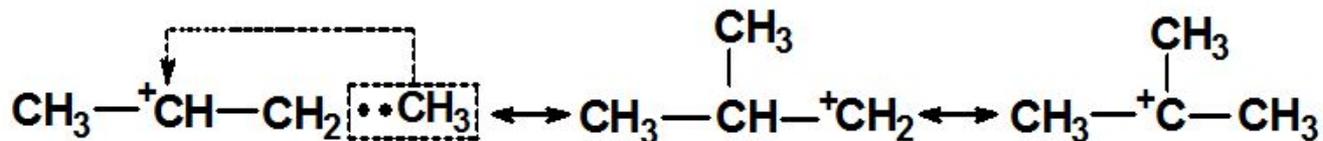
Б. Реакции карбокатионов:

❖ *Изомеризация:*

Изомеризация карбокатионов происходит в результате переноса как гидрид-иона, так и метиланиона:



Образующиеся вторичные ионы сохраняют прямую углеводородную цепь.



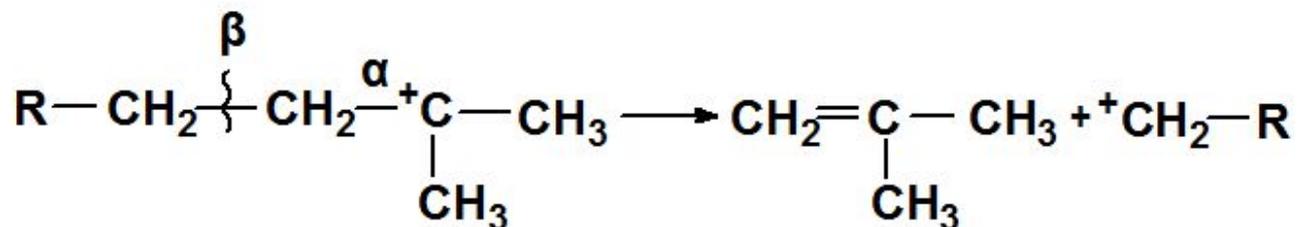
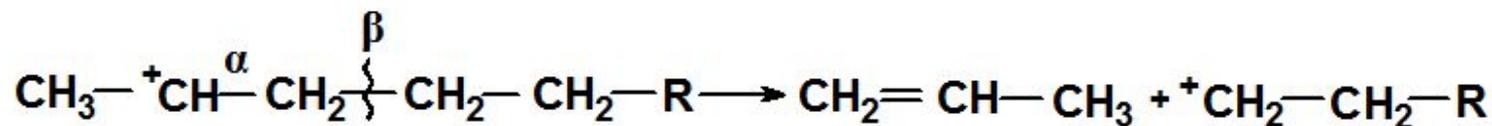
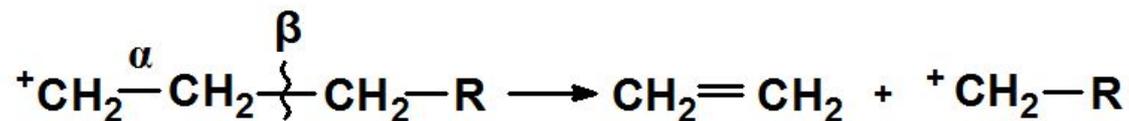
Перемещение метиланиона происходит быстро от первичного карбония ко вторичному и далее к наиболее устойчивому – третичному.

Изомеризация карбокатиона с перемещением метиланиона даёт продукты с разветвлением углеводородного скелета.

Основными реакциями карбокатионов, как и радикалов, являются распад по β -правилу, реакции замещения и присоединения.

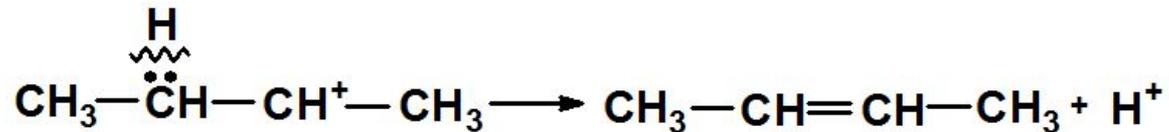
❖ *Расщепление карбокатионов:*

Расщепление карбокатионов происходит по наиболее слабой β -связи C—C с образованием алкена и нового карбокатиона:



Склонность к распаду снижается при переходе от первичного иона ко вторичному, от вторичного к третичному.

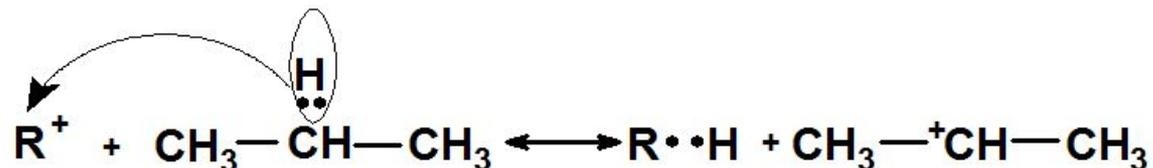
Расщепление карбкатиона может проходить и по β -связи C—H по отношению к заряженному атому углерода:



- В процессе каталитического крекинга вследствие изомеризации преобладают вторичные и третичные карбкатионы, при их расщеплении образуются углеводороды C_3 и C_4 , которые и составляют газы каткрекинга.
- В газах термического крекинга преобладают углеводороды C_1 и C_2 .

❖ Взаимодействие карбокатионов с углеводородами:

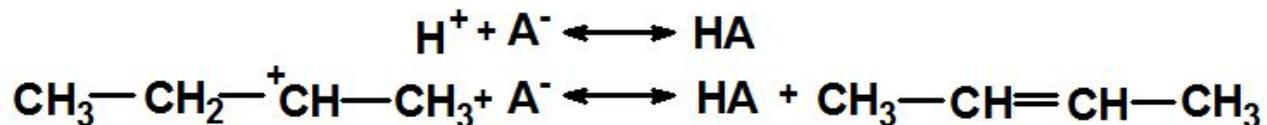
Сталкиваясь с молекулой алкана, карбокатион отрывает от неё гидрид-ион:



В эту реакцию вступают низшие карбокатионы CH_3^+ , $C_2H_5^+$, $C_3H_7^+$. Карбокатионы большей молекулярной массы легче расщепляются.

В. Обрыв цепи:

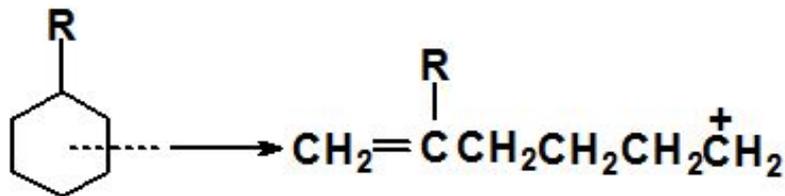
Обрыв цепи происходит при встрече карбокатиона с анионом катализатора:



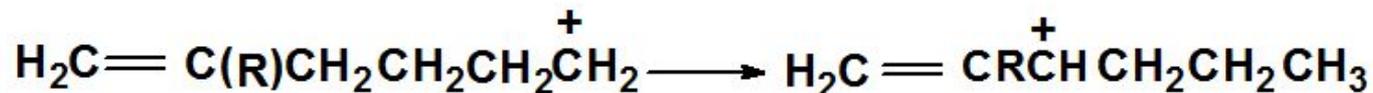
Превращение циклоалканов

Распад циклогексильного иона может происходить двумя путями:

1. С разрывом кольца



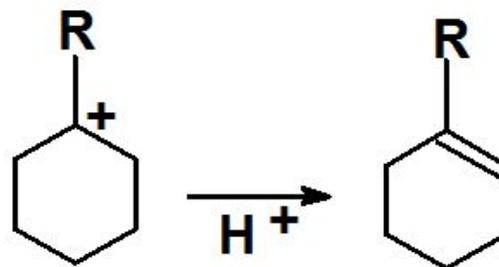
При разрыве С–С-связи образуется алкенильный ион, который легко изомеризуется в ион аллильного типа:



Карбокатион может расщепиться по β -правилу, оторвать гидрид-ион от исходного углеводорода или передать протон молекуле алкена или катализатору.

При крекинге по этому пути из циклогексана образуются алкены и диены.

2. Без разрыва кольца



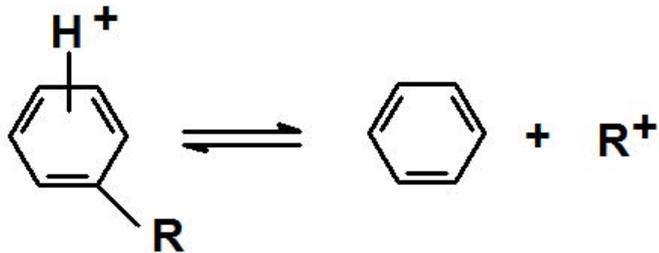
Циклогексильный ион может передать протон алкену или катализатору и превратиться в циклоалкен.

Этот путь энергетически выгоднее, чем распад с разрывом кольца.

Циклоалкены крекируются быстрее, чем циклоалканы, со значительным выходом аренов. Выход аренов достигает более 25 % от продуктов превращения циклогексанов, а газы крекинга циклоалканов содержат повышенное по сравнению с газами крекинга алканов количество водорода.

Превращение аренов

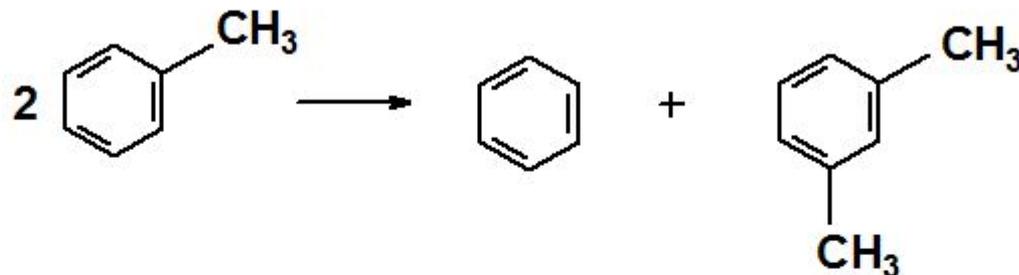
- ◆ Незамещенные арены в условиях каталитического крекинга устойчивы. Алкилпроизводные аренов, содержащие два и более углерода в цепи, деалкилируются:



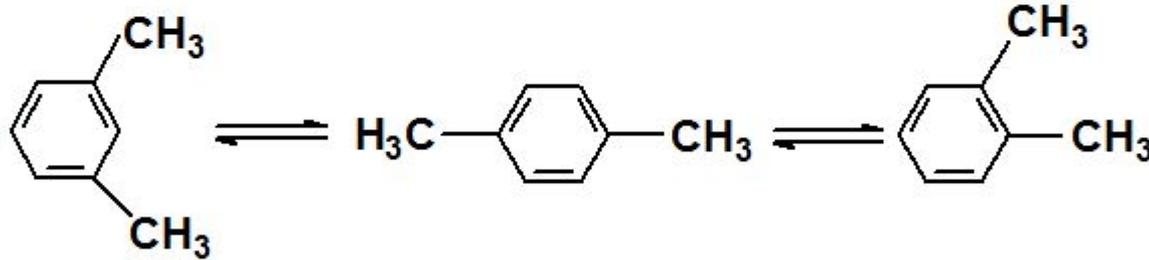
Скорость реакции возрастает с увеличением длины цепи алкильного заместителя.

- ◆ В метилзамещённых аренах отщепление карбокатиона энергетически затруднено, поэтому в основном протекают реакции:

а) диспропорционирования



б) изомеризации по положению заместителей



- ❖ Полициклические арены сорбируются на катализаторе и подвергаются постепенной деструкции и перераспределению водорода с образованием кокса.
- ❖ Процесс *каталитического крекинга* ведут при температуре 470-540 °С, атмосферном давлении, используя синтетические алюмосиликатные катализаторы.
- ❖ Продолжительность контакта перерабатываемого сырья с катализатором составляет 2-4 с .

Сырьё – вакуумный газойль 350-500°C, получаемый при первичной перегонке нефти, газойли коксования, термического крекинга и гидрокрекинга.

В процессе *каткрекинга* получают:

- ❖ **высокооктановый бензин и дизельное топливо из тёмных нефтяных фракций;**
 - ❖ **жирный газ;**
 - ❖ **нестабильный бензин;**
 - ❖ **лёгкий и тяжёлый каталитический газойль.**
-
- ❖ **Жирный газ содержит 80-90 % фракции C_3-C_4 , используется в процессах алкилирования, полимеризации, для производства этилена, пропилена, бутадиена, изопрена и других нефтехимических продуктов.**

- ❖ **Бензиновая фракция (н.к.-195°С) применяется как компонент автомобильного и авиационного бензина.
Октановое число бензиновой фракции составляет 78-85 по моторному методу (ОЧММ),
87-93 по исследовательскому методу (ОЧИМ).**
- ❖ **Лёгкий газойль (195-280°С) используется как компонент дизельного топлива с цетановым числом 40-45.**
- ❖ **Тяжёлый газойль — остаточный продукт каталитического крекинга, используется в качестве сырья для термического крекинга и коксования.**
- ❖ **Крупнотоннажные процессы каталитического крекинга осуществляются при высоких температурах в режиме интенсивного массо- и теплообмена в аппаратах с движущимся или псевдоожиженным слоем катализатора.**

Катализаторы каткрекинга

Промышленные катализаторы крекинга представляют собой сложные многокомпонентные системы, состоящие из:

- 1) матрицы-носителя;
- 2) активного компонента – цеолита;
- 3) вспомогательных добавок.

В качестве матрицы-носителя применяют синтетический аморфный алюмосиликат с высокой удельной поверхностью и оптимальной структурой пор, обеспечивающей доступ для крупных молекул сырья. Химический состав **алюмосиликатного катализатора** рассматривают как смесь оксида алюминия и оксида кремния, находящихся в химическом соединении:



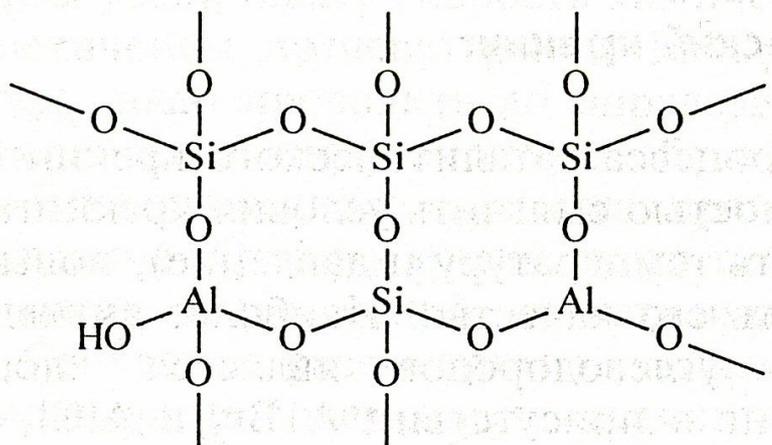
n – число молей оксида алюминия;
 m – число молей оксида кремния;
 y – число молей воды

По своей химической природе алюмосиликатные катализаторы являются слабыми кислотами.

Алюмосиликатные катализаторы содержат химически связанную воду, участвующую в механизме катализа, полное удаление воды приводит к потере активности катализатора.

В молекуле воды протон приобретает подвижность вследствие сильной поляризации связи O—H за счёт электроноакцепторных свойств координационного ненасыщенного атома алюминия.

Протоны, входящие в состав кислотных центров, взаимодействуют с молекулами углеводородов, превращая их в карбокатионы.



Кристаллическая решётка аморфных алюмосиликатов может рассматриваться как трёхмерная кристаллическая решётка поликремневой кислоты, в которой часть атомов кремния заменена на атомы алюминия.

Алюмосиликатные катализаторы обладают высокой механической прочностью, химической и термической стабильностью, регенерируются выжигом кокса.

Алюмосиликатные цеолитсодержащие катализаторы

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности широко применяются кристаллические алюмосиликатные цеолитсодержащие катализаторы крекинга, содержащие до 20 % мас. цеолитов на аморфной алюмосиликатной матрице.

Цеолитсодержащие катализаторы крекинга активнее аморфных алюмосиликатных катализаторов (выход бензина выше на 30-50 %).

Цеолиты представляют собой алюмосиликаты с трёхмерной кристаллической структурой с общей формулой:



n – валентность катиона металла Me ;

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

y – число молей воды.

Цеолиты в чистом виде не могут быть применены в качестве катализаторов крекинга из-за малых размеров пор:

- средний размер диаметра пор аморфного алюмосиликатного катализатора равен 30-50 Å;
- размер диаметра пор цеолитов – 3-10 Å;
- средний диаметр молекул полициклических углеводородов в сырье каталитического крекинга достигает 13-15 Å и более.

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}$ — это приблизительный диаметр орбиты электрона в невозбуждённом атоме водорода

Применяют алюмосиликатные цеолитсодержащие катализаторы. Насчитывается несколько десятков разновидностей природных и синтетических цеолитов, отличающихся структурой, типом катионов **Me**, силикатным модулем **x** и числом молекул кристаллизационной воды **y**.

Структура цеолитов характеризуется наличием большого числа полостей, соединённых между собой окнами, или микроканалами, размеры которых сравнимы с размерами реагирующих молекул. Полости имеют больший диаметр, чем каналы или окна.

Наличие заряженных ионов алюминия на поверхности цеолита (центры Бренстеда) обуславливают кислотные свойства и его каталитическую активность.

Алюмосиликатный цеолитсодержащий катализатор обладает только кислотной активностью.

Цеолиты подразделяются в зависимости от величины силикатного модуля x на следующие структурные типы:

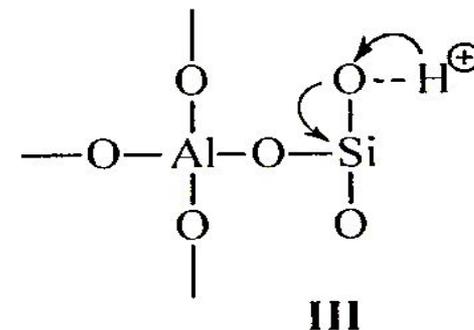
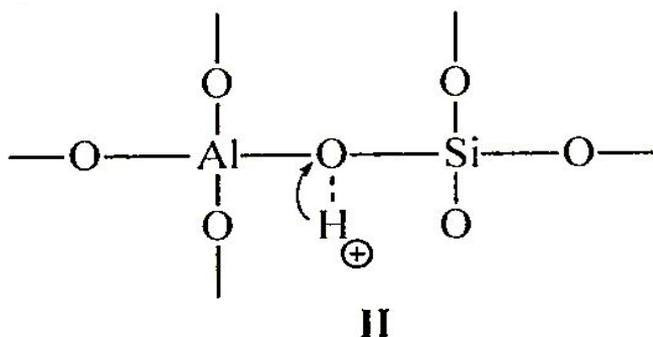
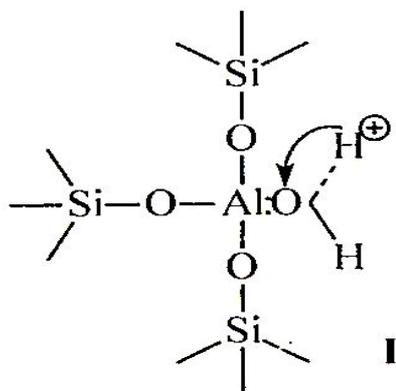
Тип цеолита	x
• Цеолит А	1,8-2,0
• Цеолит X	2,3-3,0
• Цеолит Y	3,0-6,0
• Эрионит (цеолит T)	6,0-7,0
• Морденит	8,3-10,7
• Цеолит L	10,0-35,0

При обозначении типа структуры синтетического цеолита перед буквами ставят химическую формулу катиона металла, компенсирующего отрицательный заряд алюминия в алюмосиликате. Например, CaX означает цеолит типа X в кальциевой обменной форме; LaY, ReY – соответственно лантановая и редкоземельная форма цеолита Y.

Катализ на алюмосиликатных катализаторах осуществляется подвижными протонами.

Протонные центры алюмосиликатных катализаторов содержат подвижные протоны либо воды, хемосорбированной координационно ненасыщенным атомом алюминия (структура I), либо гидроксильных групп, сорбированных атомом алюминия (структура II), либо свободных протонов (структура III).

Во всех этих структурах протон подвижен вследствие сильной поляризации связи O–H за счёт электроноакцепторных свойств координационного ненасыщенного атома алюминия.



Дополнительно к протонным центрам в цеолитах поливалентных металлов имеются протонные центры, обусловленные протонизацией молекул воды, сорбированных катионами металла:



Для интенсивной регенерации закоксованного катализатора требуется наличие металлических центров, катализирующих окислительно-восстановительные реакции (промоторы).

В качестве промоторов, интенсифицирующих регенерацию закоксованного катализатора, применяют платину (менее 0,1 % мас.), нанесённую непосредственно на цеолитсодержащий алюмосиликатный катализатор.

Применение промоторов окисления на основе Pt позволяет повысить полноту и скорость сгорания кокса катализатора и существенно понизить содержание CO в газах регенерации.

Деактивация катализатора каталитического крекинга

Примеси делятся на дезактивирующие катализатор обратимо и необратимо.

- ❖ Обратимую дезактивацию вызывают коксогенные примеси – смолы и полициклическая ароматика, от них катализатор легко регенерируется выжиганием кокса.**
- ❖ Металлы и азот дезактивируют катализатор необратимо. Металлы (никель, ванадий), откладываясь в порах катализатора, экранируют активные (кислые) центры, снижают его активность.**
- ❖ При выжиге кокса металл остаётся в порах, потеря активности катализатора всё время нарастает.**
- ❖ Самыми сильными ядами катализатора являются азотистые основания (анилин, пиридин, хинолин).**
- ❖ Азотистые основания нейтрализуют кислые центры катализатора, безвозвратно теряются его активные каталитические свойства.**

- ❖ При содержании в сырье 0,2 % азотистых оснований выход бензина (основной показатель активности катализатора) снижается на 4-5 %.
- ❖ Сера катализирует процесс коксообразования. При выжиге кокса образуются оксиды серы, отравляющие атмосферу, а также сера переходит в продукты крекинга, требующие после этого гидроочистки.
- ❖ Широко используется предварительная гидроочистка сырья крекинга (вакуумного газойля или мазута) до содержания серы 0,3-0,4%.
- ❖ В результате гидроочистки:
 - в 1,5 раза уменьшается количество кокса на катализаторе;
 - на 2-3 % увеличивается выход бензина;
 - отпадает необходимость гидроочистки продуктов крекинга.

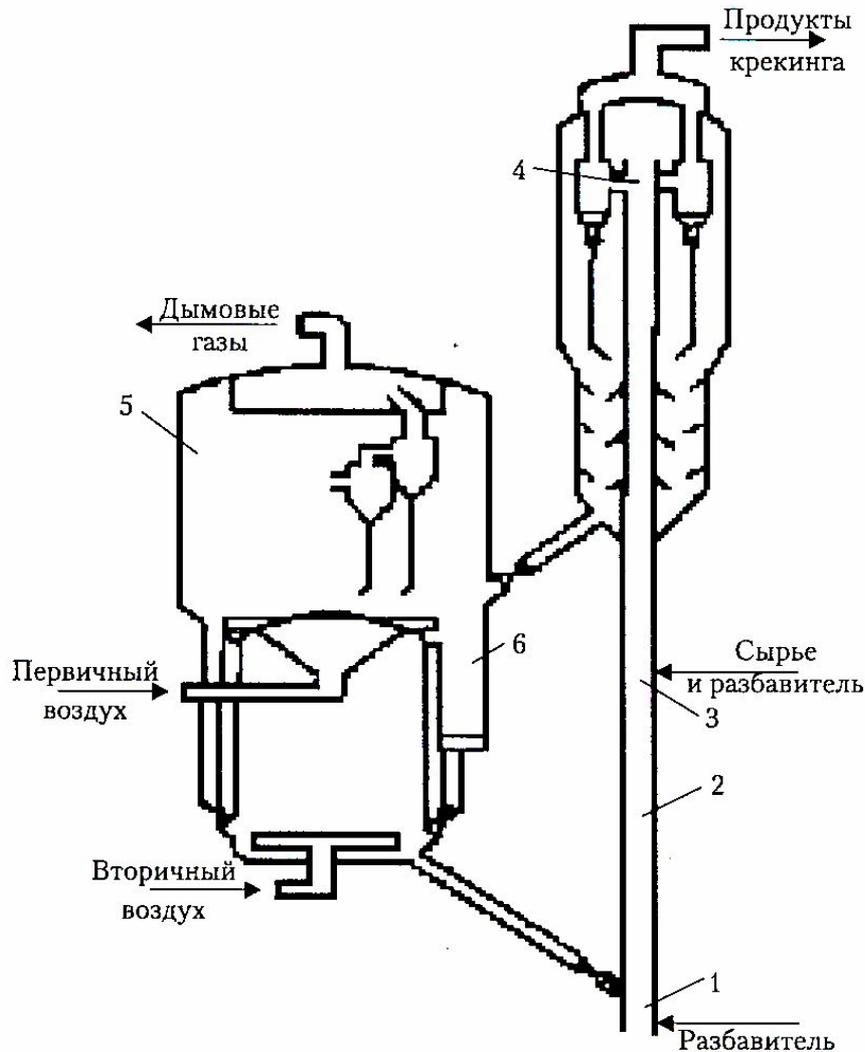
Классификация промышленных установок каталитического крекинга:

- ❖ с движущимся слоем шарикового цеолитсодержащего катализатора (частицы 2-5 мм);**
- ❖ с кипящим слоем микросферического цеолитсодержащего катализатора (диаметр 0,2 ÷ 1,5 мкм, удельная поверхность 100 ÷ 600 м²/г);**
- ❖ с лифт-реактором (сквознопроточный слой микросферического цеолитсодержащего катализатора).**

Промышленный процесс осуществляется на установках с непрерывно циркулирующим катализатором, который последовательно проходит через зоны:

- 1. Каталитического крекинга сырья;**
- 2. Десорбции адсорбированных на катализаторе углеводородов;**
- 3. Окислительной регенерации катализатора;**
- 4. Фракционировании продуктов крекинга.**

Реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга



- 1** – зона контакта регенерированного катализатора с разбавителем;
- 2** – зона ускорения катализатора перед контактом с остаточным сырьём;
- 3** – сырьевой распылитель;
- 4** – лифт-реактор;
- 5** – двухстадийный регенератор;
- 6** – холодильник катализатора

**Катализатор регенерируется
ВЫЖИГОМ КОКСА**

- ❖ Гидроочищенное сырьё подогревается в теплообменниках и печи *П*, смешивается с рециркулятом и водяным паром и вводится в узел смешения прямоточного лифт-реактора *Р-1*, температура в реакторе 470-520 °С, давление 0,2-0,3 МПа.
- ❖ Контактируя с регенерированным горячим цеолитсодержащим катализатором, сырьё испаряется, подвергается катализу в лифт-реакторе и далее поступает в зону форсированного кипящего слоя *Р-1*.
- ❖ Продукты реакции отделяются от катализаторной пыли в двухступенчатых циклонах и поступают в нижнюю часть ректификационной колонны *К-1* на разделение.
- ❖ Закоксованный катализатор из отпарной зоны *Р-1* по наклонному катализаторопроводу поступает в зону кипящего слоя регенератора *Р-2*, где осуществляется выжиг кокса.
- ❖ Регенерированный катализатор по нижнему наклонному катализаторопроводу далее поступает в узел смешения лифт-реактора.

- ❖ Воздух на регенерацию нагнетается воздуходувкой. При необходимости он может нагреваться в топке под давлением.
- ❖ В *K-1* для регулирования температурного режима предусмотрены верхнее острое и промежуточные циркуляционные орошения.
- ❖ Отбор лёгкого и тяжёлого газойля осуществляется через отпарные колонны *K-2* и *K-3*.
- ❖ Нижняя часть колонны *K-1* является отстойником (скруббером) катализаторного шлама, который возвращается в отпарную зону *P-1*.
- ❖ Часть тяжёлого газойля подается в узел смешения лифт-реактора как рециркулят.
- ❖ С верха колонны *K-1* выводится смесь паров бензина, воды и газов крекинга, которая после охлаждения и конденсации разделяется в газосепараторе *S-1* на газ, нестабильный бензин, направляемые в блок газофракционирования и стабилизации бензина.

Сопоставление качества продуктов каталитического крекинга перед термическим крекингом

- 1. Жидкие продукты каталитического крекинга алканов имеют преимущественно изостроение. В отличие от термического крекинга при каталитическом крекинге интенсивно протекает изомеризация.**
- 2. Газообразные продукты каталитического крекинга состоят из углеводородов состава C_3 и C_4 (пропилен, пропан, изобутилен, изобутан, бутены), в то время как в газообразных продуктах термического крекинга преобладают углеводороды состава C_1 и C_2 (метан, этан, этилен).**
- 3. В продуктах каталитического крекинга благодаря реакциям Н-переноса отсутствуют диолефины и значительно меньше содержатся моноолефины.**
- 4. Каталитический крекинг позволяет получать бензины с более высоким октановым числом, высокой химической стабильностью и большим выходом.**

A photograph of an industrial facility, likely a refinery or chemical plant, featuring a complex network of large, silver-colored pipes and tanks. The scene is set outdoors under a clear blue sky with some light clouds. In the foreground, a large horizontal tank is supported by a concrete base. A pipe with a valve and a label 'E-1311' is visible in the lower-left. The ground is covered with a metal grating. The overall atmosphere is bright and clear.

Благодарю за внимание!