

## 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.

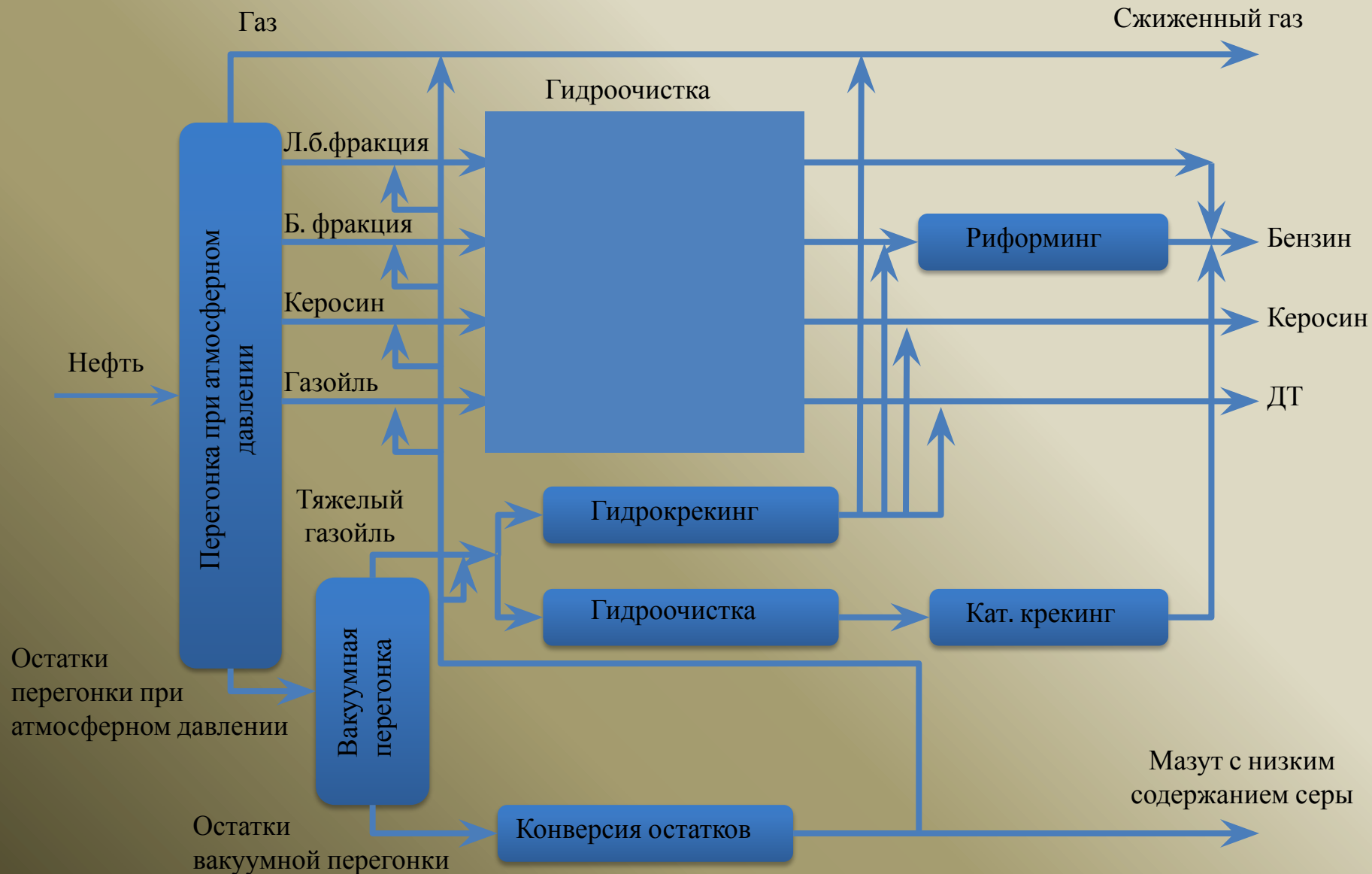


На начало III тысячелетия общие запасы нефти оценивались в  $1,035 \cdot 10^{12}$  баррелей. На 1999 год расход нефти составлял  $27 \cdot 10^9$  баррелей, это означает что нефти при нынешнем потреблении хватит примерно на 40 лет.

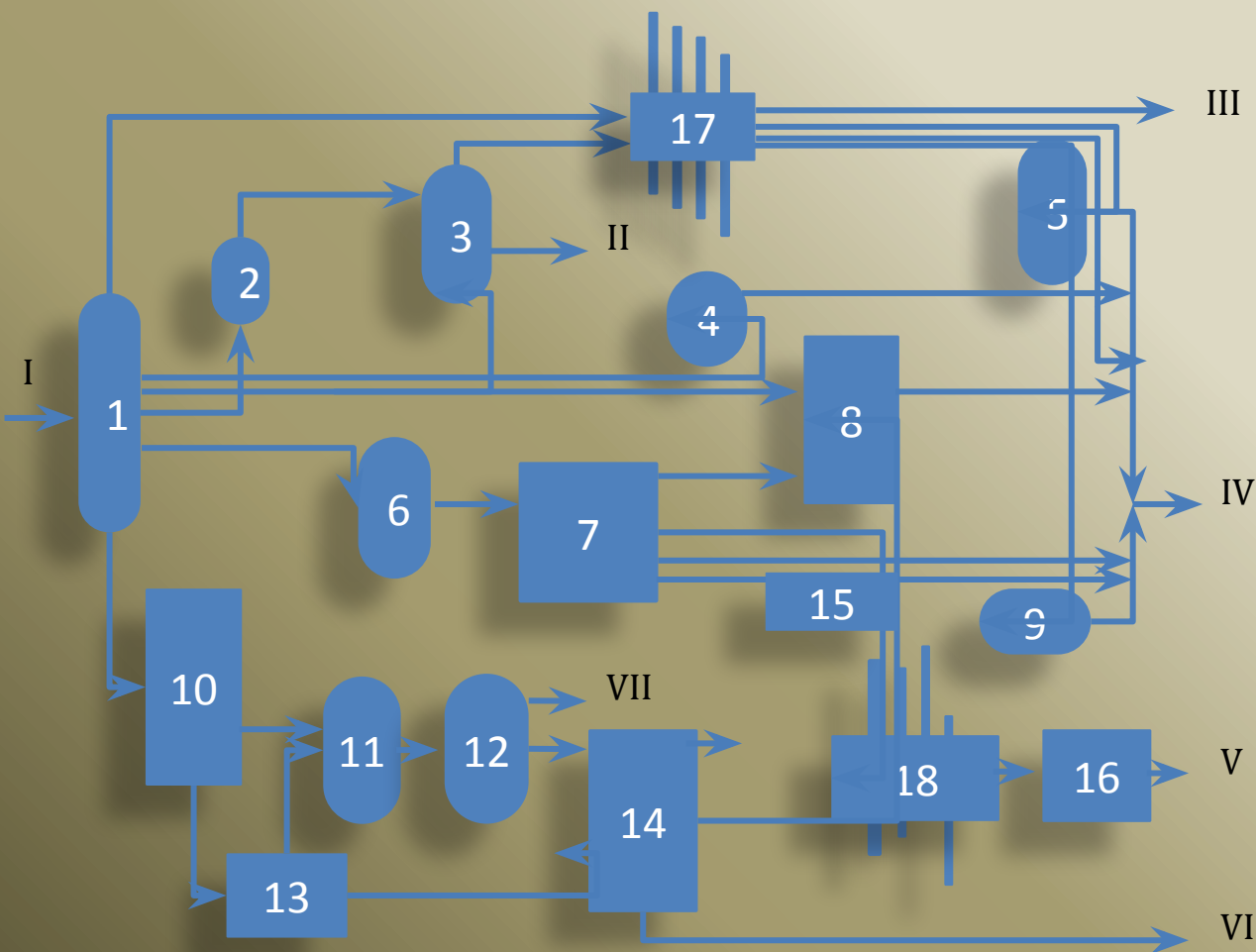
## ЛЕКЦИЯ 5. Характеристики «средней» сырой нефти

| 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<br>Деазотирование<br>Деоксигенирование<br>Деароматизация<br>Деметаллизация | Удаление серы – на выходе $H_2S$<br>Удаление азота – на выходе $NH_3$<br>Удаление кислорода – на выходе $H_2O$<br>Удаление ароматических соединений<br>Удаление металла в виде сульфидов металлов | $Co-MoS_2/Al_2O_3$<br>$Co-WS_2/Al_2O_3$<br>$Ni-MoS_2/Al_2O_3$         |
| Риформинг                                                                                     | Конверсия бензиновой фракции в высококачественный бензин (высокое ОЧ).<br>Побочный продукт – $H_2$                                                                                                | $Pt-Re/Al_2O_3$<br>$Pt-Ir/Al_2O_3$                                    |
| Гидрокрекинг                                                                                  | Конверсия газойля в транспортное топливо.                                                                                                                                                         | $Ni-Mo, Ni-W, Ni-Pd$ ,<br>кислотный носитель ( $Al_2O_3$ ,<br>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

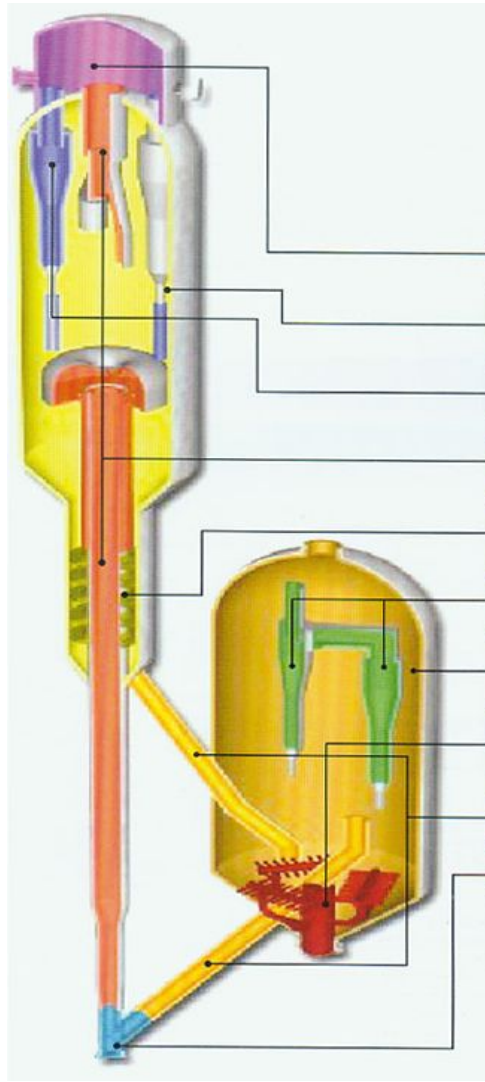
# ЛЕКЦИЯ 5. История развития крекинга

| 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               | Псевдоожиженный 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

4. **Истираемость** (износоустойчивость, индекс Дэвисона). Показывает сколько % частиц осталось в нужной фракции после определенных условий истирания. Должно быть 95-98%.
5. **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                                        |
6. **Стабильная активность катализатора**. Стабильный % выхода бензина при стационарных условиях.
7. **Конверсия** (степень превращения) 70 – 80%.
8. **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.  
 $0,06\% \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3$  – 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.

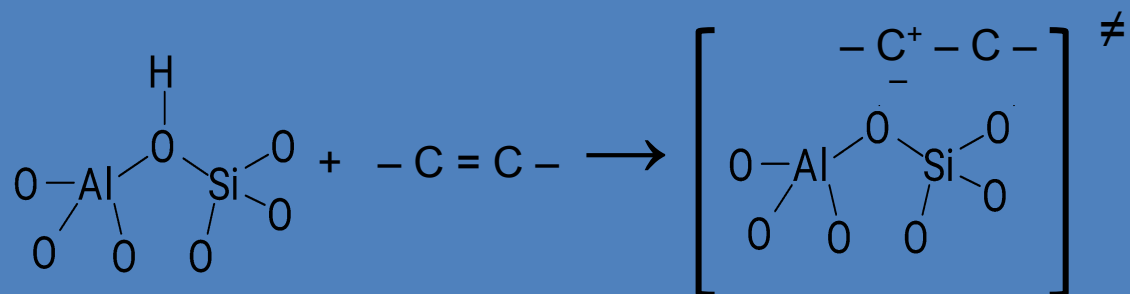
Ионы карбения – производные  $CH_3^+$   
Образуются протонированием алкенов.

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

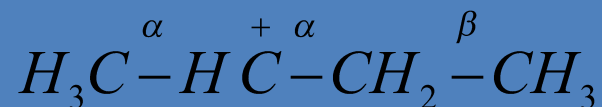
## ЛЕКЦИЯ 5. Механизм реакции

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

Например:

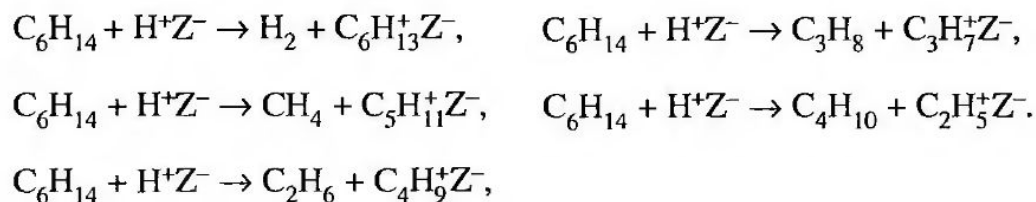


Далее происходит  $\beta$ -расщепление:



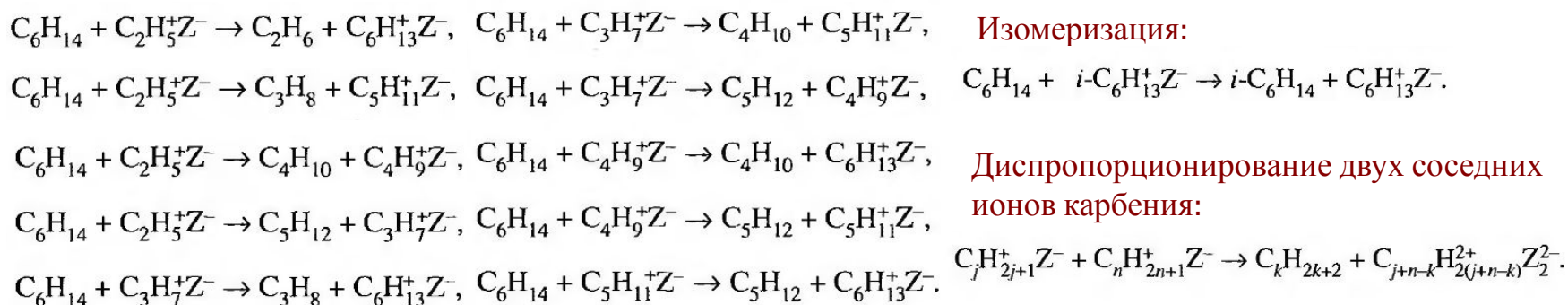
## ЛЕКЦИЯ 5. Механизм реакции (по Войцеховскому)

Инициирование:



Продолжение цепи:

Диспропорционирование:



Перенос цепи:  $\text{C}_6\text{H}_{13}^+\text{Z}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_7^+\text{Z}^-$ . ( $\beta$ -расщепление)

Обрыв цепи:  $\text{C}_j\text{H}_{2j+1}^+\text{Z}^- \rightarrow \text{C}_j\text{H}_{2j} + \text{H}^+\text{Z}^-$ .

## ЛЕКЦИЯ 5. Возможные реакции

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