

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ
ОЛЕФИНОВ В СЫРЬЕ НА ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ
ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА**

Ситдикова А.В., Рахимов М.Н.

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Увеличение объема производства нефтепродуктов, расширение их ассортимента и улучшение качества - основные задачи, поставленные перед нефтеперерабатывающей промышленностью в настоящее время. Решение этих задач в условиях, когда непрерывно возрастает доля переработки сернистых и высокосернистых, а за последние годы и высокопарафинистых нефтей, потребовало изменения технологии переработки нефти. Большое значение приобрели вторичные и, особенно, каталитические процессы. Одним из таких процессов является каталитический крекинг. Высокая эффективность и гибкость этого процесса, надежность используемого оборудования и возможность создания автоматизированных установок большой мощности определили решающую роль процесса в углублении переработки нефти.

Широко известна сырьевая всеядность процесса каталитического крекинга: вакуумный газойль широкого фракционного состава (350...560 °С), газойлевые фракции термодеструктивных процессов, гидрокрекинга, рафинаты процессов деасфальтизации мазутов и гудронов, полупродукты масляного производства и др. На комбинированных установках после предварительного облагораживания сырья гидроочисткой, деасфальтизацией или деметаллизацией каталитическому крекингу подвергают мазуты и гудроны.

Накопленный в течение длительного периода промышленный опыт, результаты многочисленных лабораторных и пилотных исследований доказали широкие возможности интенсификации процесса каталитического крекинга.

Основными решениями, обеспечивающими улучшение технико-экономических показателей установок каталитического крекинга, являются:

- 1) применение современных высокоактивных, стабильных и селективных цеолитсодержащих катализаторов;
- 2) усовершенствование реакторно–регенераторного блока, блоков ректификации жидких продуктов крекинга, компремирования и разделения газообразных продуктов;
- 3) реализация технических решений, направленных на существенное снижение расхода катализатора;
- 4) внедрение мероприятий по дальнейшему повышению длительности межремонтного пробега установок;
- 5) введение в исходное сырье активирующих добавок и др.

Химизм превращений, протекающих в условиях процесса каталитического крекинга, достаточно хорошо изучен. Механизм большинства реакций качественно описывается в рамках карбоний–ионной теории, согласно которой активными промежуточными частицами в реакциях являются карбкатионы. Образование карбкатионов может протекать по ассоциативному и диссоциативному механизмам в зависимости от типа углеводорода, свойств катализатора и среды.

Образование карбкатионов из олефиновых углеводородов наиболее легко протекает по ассоциативному механизму при передаче протона от протонного кислотного катализатора к молекуле олефина. Однако в традиционном сырье каталитического крекинга такие углеводороды практически отсутствуют и могут образоваться лишь при термолизе молекул исходного сырья, или же при введении в состав сырья специальных инициаторов.

Возможно образование карбкатионов непосредственно из парафиновых углеводородов по диссоциативному механизму: путем отщепления гидрид-иона под действием протонного или апротонного катализатора. Однако, образование карбкатионов из молекул парафинов энергетически менее выгодно по сравнению с вариантом, рассмотренным выше. В этой связи, одним из перспективных

направлений интенсификации реакций процесса считается введение в состав сырья активирующих добавок.

Механизм действия активирующих добавок объясняют с различных позиций. В частности, в основе одной из них лежит утверждение о легкости образования карбкатионов из предложенных добавок в сравнении с молекулами исходного сырья. Наглядными примерами этому служат работы, в которых в качестве активирующих добавок предлагаются концентраты олефинов [1, 2, 3, 4], фракция термического крекинга с температурными пределами выкипания 80...350 °С, бензиновая фракция термического происхождения [5].

Действие большого количества известных добавок объясняется коллоидно-химическим механизмом действия. К этому типу в большинстве случаев относят добавки на основе концентратов ароматических углеводородов. При введении таких добавок наблюдается экстремальное изменение выхода продуктов крекинга. Подобная зависимость хорошо объясняется с позиции теории регулируемых фазовых переходов [6], согласно которой отличительной особенностью режима псевдооживления является повышенное образование газовых пузырей в зоне реакции. Такое пенообразование при определенной концентрации добавки обусловлено ее эмульгирующим действием, а эмульгаторы наиболее эффективны в определенных дозах. Как известно, пены представляют собой высококонцентрированные дисперсные системы, состоящие из ячеек – пузырьков газа, разделенных тонкими, достаточно устойчивыми и механически прочными пленками жидкости. Присутствие эмульгаторов обеспечивает прочность этих пленок, и пузыри в виде пены выходят из реактора. Добавки, содержащие ароматические углеводороды, например, способны по достижении определенной концентрации образовывать стойкую пену, затрудняющую контакт наиболее адсорбционно-активной части паров с катализатором.

Таким образом, согласно данной теории, агрегативная устойчивость системы «газойль - оптимальная концентрация ароматических углеводородов» обеспечивает вынос из реактора наиболее склонных к коксообразованию

компонентов, частично предотвращая их отложение на поверхности катализатора. Удаление из зоны реакции полициклических ароматических углеводородов и смол, способных блокировать активные центры катализатора, повышает селективность процесса за счет увеличения выхода газойлевых фракций.

К добавкам на основе концентратов ароматических углеводородов относят следующие продукты нефтепереработки и нефтехимии: экстракт селективной очистки масел [7], бензиновый отгон смолы пиролиза [8], тяжелый газойль каталитического крекинга [9], тяжелый газойль коксования гудрона [10], побочный продукт производства окисленного битума – «черный соляр» [11], "смола риформинга" - продукт конденсации ароматических соединений процесса риформинга [12].

В качестве активирующих добавок могут выступать не только жидкие, но и твердые вещества в тонкодисперсном состоянии. Механизм их действия, также как и добавок, содержащих ароматические углеводороды, качественно описывается в рамках теории регулируемых фазовых переходов. Наглядными примерами таких добавок являются тонкодисперсная сажа [12] и "шлам" самого процесса крекинга [13].

На явлениях межфазовых переходов можно объяснить повышение выхода целевых продуктов и снижение коксообразования на катализаторе при введении в состав сырья процесса некоторых поверхностно-активных веществ и гетероатомных органических соединений. Например, авторы [14] предлагают в качестве активирующей добавки использовать неионогенное поверхностно-активное вещество - оксиалкилированный алкилфенол. Из класса гетероатомных органических соединений в качестве добавок выступает целый ряд веществ: нефтяные нафтеновые кислоты [15], гуминовые кислоты, полученные окислением бурого угля [16], кубовый остаток регенерации метанола [17] и другие соединения [18, 19, 20].

В качестве активирующей добавки предложен также мотоалкилат (побочный продукт процесса алкилирования изобутана олефинами), состоящий практически полностью из разветвленных парафинов [20]. Повышение выхода

продуктов распада при введении его в состав сырья каталитического крекинга объясняется легкостью образования карбокатионов из углеводородов данного типа вследствие наличия в их структуре относительно подвижного атома водорода у третичных атомов углерода. Подобным механизмом действия можно объяснить также крекинг сырья с добавкой продукта процесса фильтратов парафино-масляного производства, состоящего преимущественно из нафтенов.

Сырье каталитического крекинга является смесью углеводородов различных классов в разном соотношении, соответственно присутствие одних влияет на крекинг других и наоборот. Как известно, наиболее существенное воздействие на крекинг углеводородов других классов оказывают олефиновые и ароматические углеводороды. Олефины интенсифицируют вторичные реакции присоединения - расщепления, имеющие важное значение для крекинга низкомолекулярных парафиновых углеводородов. При невысоких температурах олефины также участвуют в реакции алкилирования изопарафинов с образованием углеводородов разветвленного строения. В смеси с нафтеновыми и нафтенароматическими углеводородами олефины способствуют реакции H-переноса с образованием парафиновых и ароматических углеводородов.

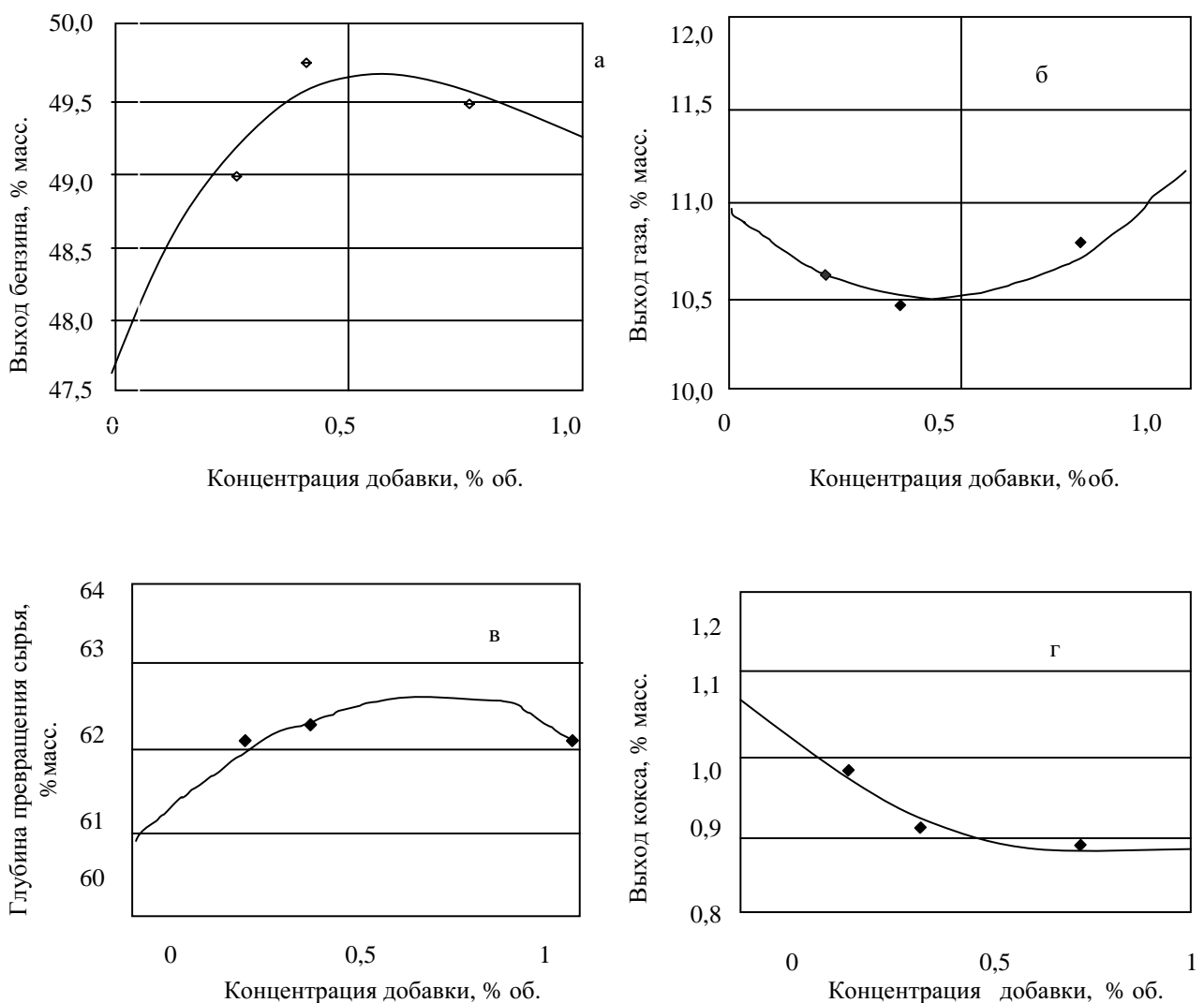
Основываясь на литературных данных о механизме и природе влияния различных классов углеводородов на процесс каталитического крекинга, нами в качестве активирующих добавок были исследованы высокомолекулярные фракции олигомеров бутилена.

Исследования проводились по стандартной методике определения активности шариковых катализаторов [22] на лабораторной установке, включающей блоки стабилизации катализатора, собственно процесса крекинга и разгонки катализата.

В качестве катализатора применяли алюмосиликатный цеолитсодержащий катализатор Ц-100, выпускаемый заводом катализаторов ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Перед экспериментом катализатор стабилизировали в течение шести часов при температуре 750 °С в среде водяного пара. Стабилизированный катализатор засыпали в нижнюю часть стеклянного реактора, а в верхнюю

часть, представляющую собой зону подогрева сырья, засыпали стеклянные шарики. Реактор помещали в электрообогреваемый кожух, и после стабилизации в нем заданной температуры проводили крекинг сырья. Полученный катализат разгоняли на фракции.

Было исследовано влияние концентрации добавки на выход основных продуктов процесса и на суммарную глубину превращения сырья. Полученные данные представлены на рисунке.



Как следует из рисунка, в исследованном интервале концентрации добавки с повышением ее концентрации до 0,4-0,5 % глубина превращения сырья растет, а при дальнейшем повышении концентрации добавки - остается постоянной. При увеличении концентрации добавки до 0,5 % повышается также выход бензина – основного целевого продукта процесса, однако при дальнейшем

повышении концентрации добавки его выход начинает падать. Зависимость выхода газа от концентрации добавки носит противоположный к зависимости бензина характер, т.е. при концентрации добавки 0,5 % наблюдается минимум выхода газа, а при дальнейшем повышении концентрации добавки выход газа продолжает расти. Такой характер зависимостей данных продуктов от концентрации вводимой в сырье добавки связан, на наш взгляд, с усилением вторичных реакций крекинга молекул бензина с образованием газа. Из рисунка также следует, что при повышении концентрации добавки до 0,5 % выход кокса падает, а при дальнейшем повышении концентрации добавки остается постоянным. Зависимость выхода кокса от концентрации добавки носит противоположный характер к зависимости глубины превращения сырья.

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение в состав сырья каталитического крекинга высокомолекулярных олигомеров бутылена до 0,5 % позволяет повысить глубину превращения сырья и выход бензина. При этом снижается и коксообразование на катализаторе. Внедрение в производство данного предложения может позволить существенно улучшить технико-экономические показатели процесса каталитического крекинга. Причем, в отличие от большинства направлений совершенствования процесса данное направление не требует больших капитальных вложений.

Литература

1. Пат. 2098455 РФ С6С10G35/095. Способ получения высокооктановых бензинов / В.А. Гороховский, В.И. Родионов, Н.Н. Ростанин и др. / Зарегистрирован в Комитете Российской федерации по патентам и товарным знакам 10.12.1997.

2. Пат. 2176658 РФ С7С10G11/05. Способ получения бензина /А.Ф. Ахметов, М.Н. Рахимов, Ш.Т. Азнабаев и др. / Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений 10.12.2001.

3. Пат 2107385 РФ С6С10G50/00, С07С2/12. Способ получения высокооктановых бензинов /А.П. Ворожейкин, Г.С. Гаврилов, Т.И. Кривошеева/ Зарегистрирован в Комитете Российской федерации по патентам и товарным знакам 27.05.1998.

4. Пат.2089980 РФ С6С10G47/34. Способ крекинга тяжелых нефтяных остатков /А.Ф. Ишкильдин, В.А. Ганцев, А.Ф. Ахметов и др./ Зарегистрирован в Комитете Российской федерации по патентам и товарным знакам 27.12.1997.

5. Авт. свидетельство № 1715823 (СССР) С10G11/05, 11/18. Способ переработки вакуумного газойля /Андреев С.Л., Бородацкая Т.Г., Зюба Б.И. и др. /Зарегистрирован в Государственном комитете по изобретениям и открытиям 28.02.1990.

6. Сюняев З.И. Прикладная физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем. М., МИНХ и ГП им. Губкина, 1982.-99с.

7. Р.Г. Абдульманов, Э.Н. Шлома, П.Ю. Сериков и др. – Нефтепереработка и нефтехимия, 1988, № 11.

8. К.Н. Мамаева, Р.Ю. Сафин. Ю.М. Максименко. – Нефтепереработка и нефтехимия, 1987, № 4.

9. В.М. Капустин, В.П. Ануфриев, А.М. Гусейнов и др. – Нефтепереработка и нефтехимия, 1987, № 7, с. 6.

10. Авт. свидетельство № 1659450 (СССР) С10G11/05. Способ получения бензина /Гасанова М.С., Гусейнов А.М., Усейнов А.И. и др. /Зарегистрирован

в Государственном комитете по изобретениям и открытиям 03.04.1989.

11. Пат. 2054026 РФ С10G11/05 Способ переработки вакуумного газойля /Кудинов А.В., Рябов В.Г., Шуверов В.М. и др. / Зарегистрирован в Комитете Российской федерации по патентам и товарным знакам 10.02.1996.

12. Авт. свидетельство № 1684261 (СССР) С10G11/18 Способ переработки вакуумного газойля /Сеид-Рзаева Э.М., Капустин В.М., Рустамов М. Н. и др./ Зарегистрирован в Государственном комитете по изобретениям и открытиям 11.04.1989.

13. Гусейнова М.С., Гусейнов А.М., Капустин В.М. и др. Влияние шлама в реакторе на выход и качество продуктов каталитического крекинга //ХТТМ. – 1993, № 11, с. 13-15.

14. Авт. свидетельство № 1474168 (СССР) С10G11/05 Способ переработки вакуумного газойля /Матвеева Н.К., Аликин А.Г., Сухарев В.П. и др./ Зарегистрирован в Государственном комитете по изобретениям и открытиям 23.04.1989.

15. Авт. свидетельство № 1595880 (СССР) С10G11/18 Способ переработки вакуумного газойля / Рустамов М. Н., Сеид-Рзаева Э.М., Сюняев З.И. и др./ Зарегистрирован в Государственном комитете по изобретениям и открытиям 10.08.1988.

16. Авт. свидетельство № 1669465 (СССР) Способ переработки вакуумного газойля /Абдульманов Р.Г., Суднеков В.В., Яценко В.И. и др./ Зарегистрирован в Государственном комитете по изобретениям и открытиям 10.10.1989.

17. Авт. свидетельство № 1685976 (СССР) С10G11/05 Способ переработки вакуумного газойля /Абдульманов Р.Г., Суднеков В.В., Яценко В.И. и др./ Зарегистрирован в Государственном комитете по изобретениям и открытиям 10.10.1989.

18. Аликин А.Г., Матвеева Н.К., Сюняев З.И. Механизм снижения коксообразования при каталитическом крекинге модифицированного вакуумного дистиллята // Химия и технология топлив и масел. – 1989. - № 5. - с. 9-11.

19. Пат 2144557 РФ С6С10G11/05, 11/8. Способ переработки мотоалки-

лата в смеси с вакуумным газойлем / А.Л.Князько, Д.В.Кириллов, Н.Н.Хвостенко и др. / Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений 20.01.2000.

20. Пат. 2117028 РФ С6С10G50/00, С07С2/12. Способ получения высокооктановых бензинов / Ворожейкин А.П., Гаврилов Г.С., Кривошеева Т.И. и др./ Зарегистрирован в Комитете Российской федерации по патентам и товарным знакам 10.08.1998.

21. Пат. 2160303 РФ С 7С10Г1/04, 1/18, 1/22. Способ получения высокооктанового бензина / А.Ф.Кардаш / Зарегистрирован в Комитете Российской федерации по патентам и товарным знакам 10.12.2000.

22. ОСТ 38.01176-79.