



Химическая технология топлива и углеродных материалов

Лекция № 6

Каталитический крекинг

Лектор – к.т.н., доцент отделения химической инженерии Кривцова Н.И.

**Разработчик лекционного материала – к.т.н.,
доцент отделения химической инженерии Юрьев Е.М.**



Эволюция установок и катализаторов крекинга

Катализатор	Тип катализатора	Год ввода	Тип реактора	Реактор + регенератор	Сырье
Алюмосиликатный	Природный	1935	Неподвижный слой	В одном корпусе, периодический	Легкий газойль
Алюмосиликатный	Шариковый	1942	Движущийся слой	Раздельно, непрерывный	Легкий газойль
Алюмосиликатный	Микросферический	1942	Псевдооживленный	Раздельно	Вакуумный газойль
Цеолитный	Микросферический	1964	Лифт-реактор	Раздельно	Вакуумный газойль
Цеолитный	Микросферический	1982	Лифт-реактор	Раздельно, двухступенчатый регенератор	Вакуумный газойль и/или мазут
Цеолитный	Микросферический	1990	«Миллисекундный» реактор	Совместно, в виде надстройки	ВГ и/или мазут после ГО

Рис. 3.4. Последовательное влияние различных усовершенствований процесса каталитического крекинга вакуумного газойля на выход бензина (фр. $C_5 - 221^\circ C$):

1 — аморфный катализатор; 2 — цеолитсодержащий катализатор первых выпусков; 3 — цеолитсодержащий катализатор выпуска 70-х гг.; 4 — лифт-реактор; 5 — предварительная гидроочистка сырья

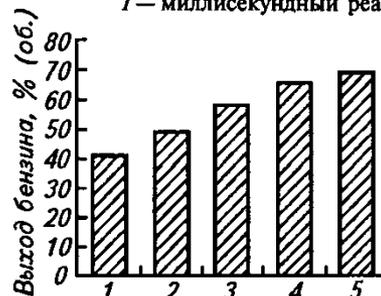
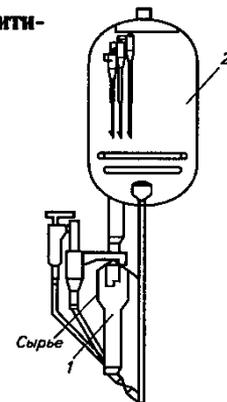


Рис. 3.5. Реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга Millisecond (MSCC):

1 — миллисекундный реактор; 2 — регенератор





Эволюция установок и катализаторов крекинга

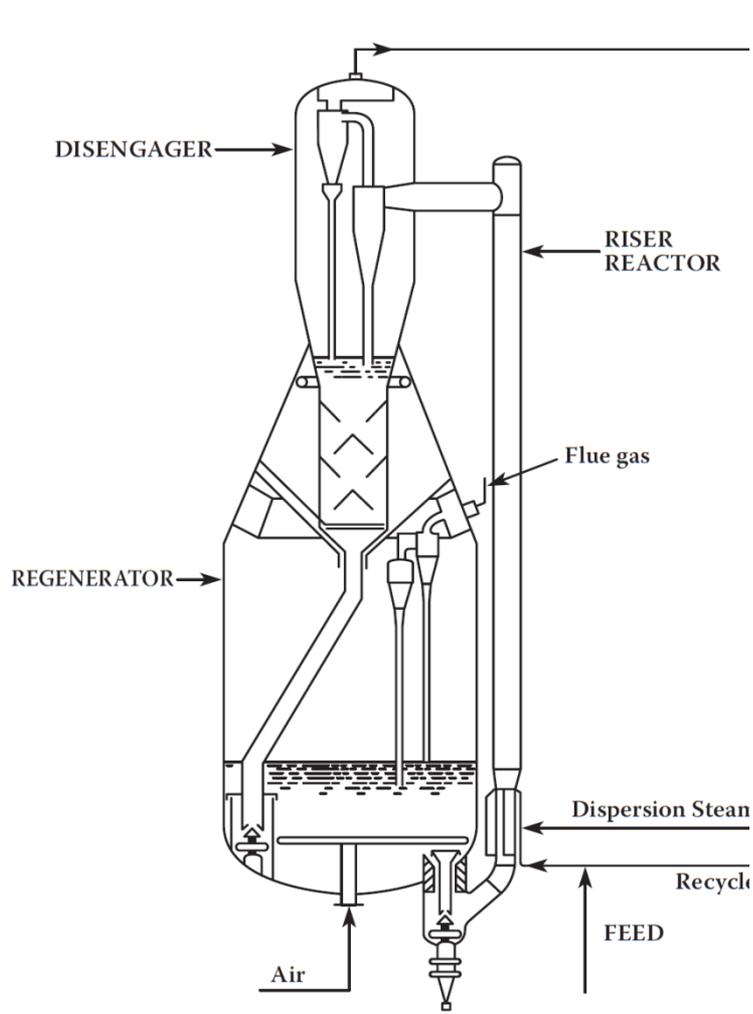


FIGURE 6.4 FCC unit, M. W. Kellogg design.

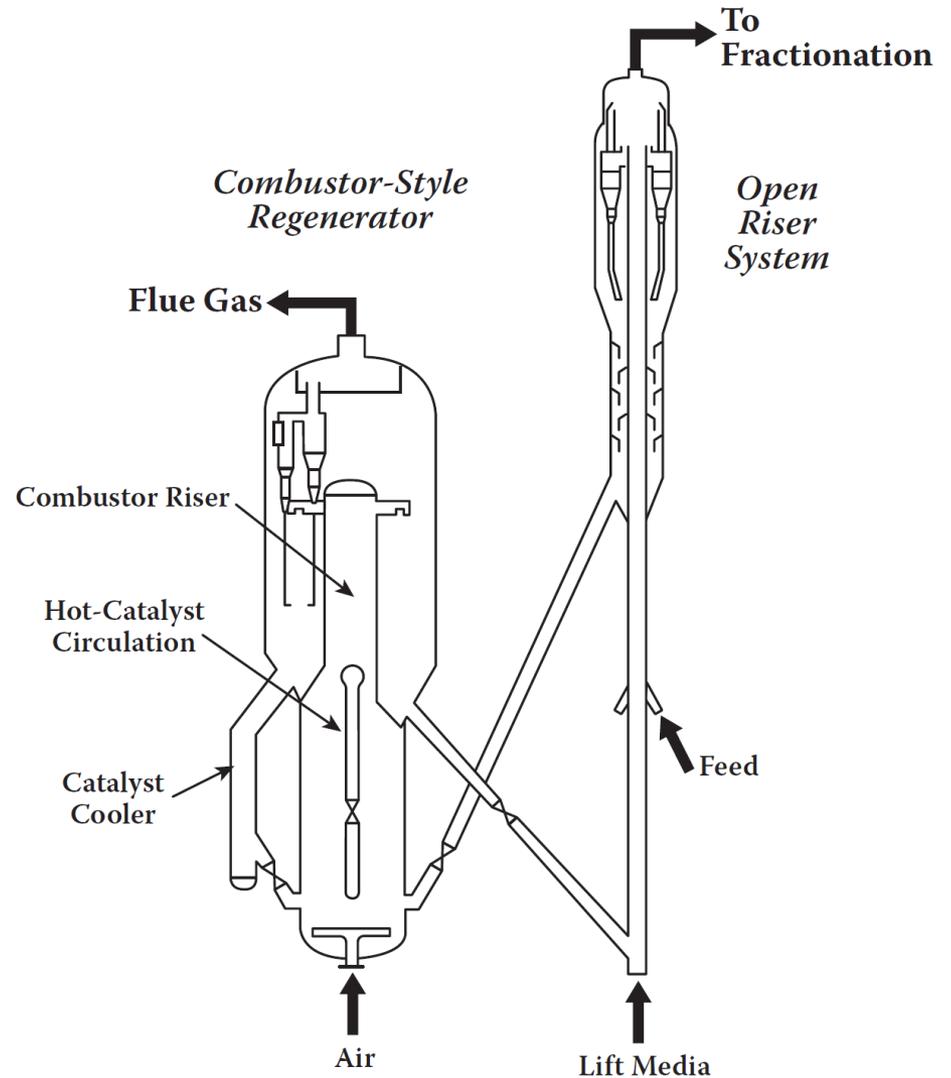


FIGURE 6.6A UOP FCC style unit. (Courtesy of UOP LLC.)



Общая информация

Назначение: превращение тяжелого сырья в легкие топливные дистилляты, получение:

- высокооктанового бензина;
- жирного олефинсодержащего газа (в основном, C_3H_6);

Сырье:

- Вакуумные газойли;
- ВГ + мазут/гудрон;
- Деасфальтизаты из гудрона;

Основные показатели сырья: фракционный состав; содержание смол, асфальтенов, S, N, Me; коксуемость.

Факты:

В год не менее 500 млн. т сырья в мире вовлекается в каткрекинг. В России 14,5-16 млн. т/год (max 18 млн. т/год) – соответствует 75 % ГПН.

Объем бензина каткрекинга в общем объеме бензина: 35-45 % (в США), 15-30 % (в России);



Каткрекинг vs. Термокрекинг

Состав продуктов, %	Термокрекинг	Каткрекинг
Легкие газы	6,6	4,3
Пропан	2,1	1,3
Пропилен	1,0	6,8
Изобутан	0,8	2,6
Н-бутан	1,9	0,9
Бутилен	1,8	6,5
Бензин C ₅₊	26,5	48,9
Легкий газойль	1,9	15,7
Декантат (легкое масло)		8,0
Остаток	57,0	
Кокс		5,0
Всего	100,0	100,0
Важнейшие отличия		Больше бензина, Меньше газов, Меньше остатка Больше легких олефинов



Сырье каталитического крекинга

Сегодня не менее 50 % установок в мире перерабатывают остаточное сырье с к.к.=540-580 °С

Основные проблемы, вызываемые остаточным сырьем:

- Отравление катализатора тяжелыми металлами;
- Усиление коксообразования;
- Падение активности и селективности катализатора;
- Повышение газообразования;
- Рост температуры в регенераторе;
- Увеличение выбросов оксидов серы, азота и других;

Пути решения:

- Разработка катализаторов и добавок к ним;
- Разработка конструкций регенераторов, работающих при повышенных температурах (до 800 °С);
- Специальная подготовка сырья;



Сырье каталитического крекинга

Сернистые соединения:

- Мало влияют на активность катализатора;
- Если в сырье более 0,5 % S, то резко возрастает содержание S в продуктах и H_2S в газах крекинга:
 - выжиг кокса сопровождается образованием SO_2 и SO_3 ;
 - усиливается коррозия оборудования;

Металлы в сырье:

- Забивают поры;
- Блокируют активные центры;
- Усиливают дегидрогенизационные свойства:
 - увеличивается выход олефинов, газов, кокса;
 - Снижается выход бензина;
- Уменьшается механическая прочность;
- Отравляющее действие – *никелевый эквивалент*: $НИЭ = (V+4 \cdot Ni)$ г/т;
 - Никель деактивируется Sb или Bi и его отрицательное влияние снижается;
 - Из ванадия в регенераторе в среде пара образуются кислоты, которые разрушают кристаллическую структуру цеолита – требуются нейтрализующие добавки на основе Mg или ловушки ванадия на основе титанатов Sn, Ba, Sr;
- Чем более мелкая частица катализатора, тем сильнее влияние Me:
 - Шариковый катализатор – 2-5 мм;
 - Микросферический катализатор – 70-80 мкм;

Содержание металлов, г/т	Газойли	Мазуты
Сырье	до 1	до 170
Катализатор	до 1000	до 10000-30000



Сырье каталитического крекинга

Азотистые соединения:

- Снижает активность катализатора;
- Загрязняют газы регенерации вредными оксидами азота;

Минеральные соли (хлориды) – не более 10 г/т;

Механические примеси – должны отсутствовать;

Групповой состав сырья:

-САВ и ПЦА снижают скорость крекинга, конверсию, селективность, усиливают образование кокса.

Влияние группового УВ-состава сырья на продукты крекинга (цеолитсодержащий катализатор, 538 °С)

Выход продуктов крекинга, % об.	Парафиновое сырье	Нафтеновое сырье	Ароматическое сырье
Сухой газ (C ₁ , C ₂ , H ₂)	2,6	3,2	3,4
СУГ	34,5	27,5	24,3
Бензин (C ₃ -221 °С)	73	70	54,2
Легкий газойль	5	10	20
Тяжелый газойль	2	5	10
Кокс (мас. %)	4,8	5,4	6,3

Тип мазута	Плотность, г/см ³	Содержание металлов, г/т	Коксуемость по Конрадсону, %	Характеристика переработки
I	< 0,934	15	4	Относительно легкая, можно Sb и Bi пассивировать Me
II	0,934-0,966	15-80	4-10	Трудная (2-секционные регенераторы + спец. кат-р)
III	> 0,966	> 80	> 10	Необходима подготовка сырья (деметал. + деасфальт.)



Сырье каталитического крекинга

Фракционный состав сырья:

Фракции остаточного сырья не полностью испаряются при температуре крекинга;

ТАБЛИЦА 8.9. Влияние сырья на результаты каталитического крекинга в заданных условиях

Показатели	Фракции тяжелой суруханской нефти, °С			Фракции тяжелой балахонской нефти, °С		
	250–300	300–350	350–400	250–300	300–350	350–400
Массовый групповой углеводородный состав сырья, %						
арены	15,7	14,3	20,8	30,1	35,1	39,5
циклоалканы	31,2	16,7	2,0	64,9	51,9	41,7
алканы	53,1	69,0	77,2	5,0	13,7	18,8
Массовый выход, % (на сырье)						
бензина	38,8	37,8	34,9	32,7	32,0	29,2
кокса	1,8	2,0	5,1	4,0	5,2	5,5
Массовый групповой углеводородный состав бензина, %						
алкены	9,7	13,0	15,5	7,3	9,6	12,0
арены	37,0	34,6	45,8	52,7	49,9	52,0
циклоалканы	11,2	8,4	6,6	28,4	26,5	26,0
алканы	42,1	44,0	32,1	11,6	14,0	16,0
Октановое число (м. м.)	80,0	76,6	79,2	83,0	80,3	—



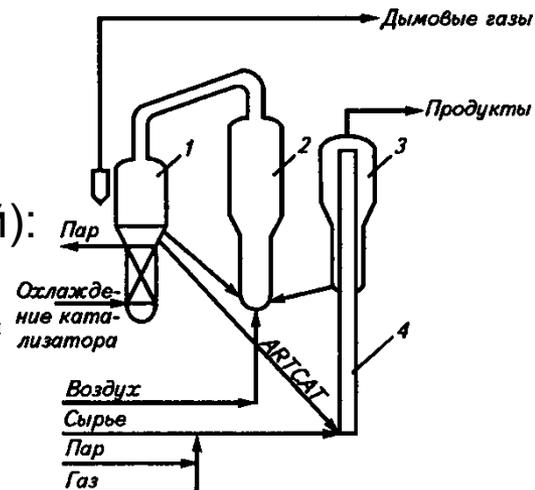
Сырье каталитического крекинга

Подготовка сырья:

- С использованием водорода (для газойлей):
 - Гидроочистка;
 - Гидрокрекинг;
- Без использования водорода (для остаточных фракций):
 - Висбрекинг;
 - Коксование;
 - Деасфальтизация;
 - Селективная очистка с растворителями;
 - Адсорбционно каталитическая очистка;

Рис. 3.7. Схема потоков процесса ART:

1 — регенератор; 2 — камера сгорания; 3 — отпарная секция; 4 — лифт-реактор



Обессеривание 30—50
 Деазотирование 35—50
 Снижение коксуемости 65—75
 Удаление металлов До 95

Таблица 3.4. Характеристика деасфальтизата гудрона при использовании различных растворителей в процессе ROSE

Показатель	Сырье	изо-Бутан	н-Бутан	н-Пентан
Выход, % (мас.)	—	58,2	70,0	79,1
Плотность, г/см ³	1,036	0,985	0,999	1,009
Коксуемость по Конрадсону, % (мас.)	22,9	8,5	11,7	14,9
Вязкость, мм ² /с	1,82	144	205	315
Содержание:				
S, % (мас.)	4,6	3,6	3,9	4,2
V, мг/кг	78	5	12,5	25,0
Ni, мг/кг	26,0	2,8	6,0	11,0



Продукты каталитического крекинга

Бензин: к.к. – до 195 °С, ОЧм = 80-85;

Бутан-бутиленовая фракция: сырье для алкилирования;

Пропан-пропиленовая и этан-этиленовая фракции: сырье для процессов оргсинтеза, в промышленности пластмасс;

Газойли: компонент ДТ, сырье для термокрекинга, для получения техуглерода;



Температура и продолжительность пребывания сырья в реакторе

Варианты контакта сырья и катализатора:

- В движущемся слое;
- В кипящем слое;
- В сквозно-проточном реакторе;

Изменение выхода кокса с ростом температуры:

- (снижение кокса) из-за улучшения условий испарения промежуточных продуктов уплотнения;
- (повышение кокса) из-за ускорения реакций конденсации и повышения глубины превращения;

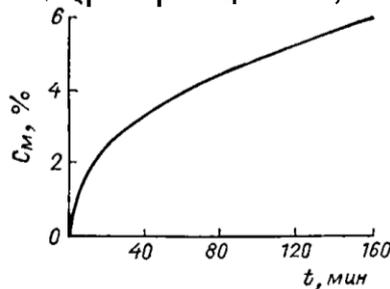


Рис. 8.1. Кинетическая кривая образования кокса на катализаторе.
 C_m — массовое содержание кокса на катализаторе; t — время процесса.

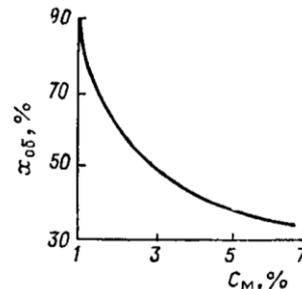


Рис. 8.2. Зависимость глубины крекинга от закоксованности катализатора.
 $x_{об}$ — объемная степень превращения газойля, %; C_m — массовое содержание кокса на катализаторе.

Жесткость процесса — сочетание времени и температуры для термических процессов. Чем выше температура и (или) дольше время пребывания сырья в реакционной зоне, тем сильнее крекинг и выше жесткость процесса.

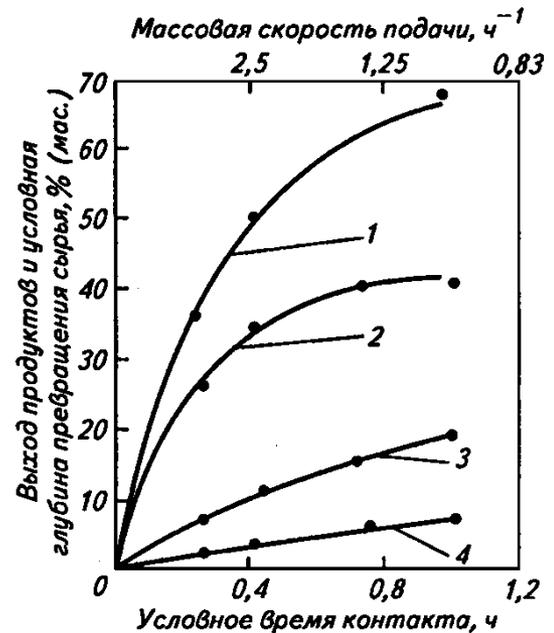


Рис. 3.8. Влияние массовой скорости подачи сырья на результаты крекинга вакуумного газойля ромашкинской нефти на цеолитсодержащем катализаторе:

1 — глубина превращения; 2 — выход бензина; 3 — выход газа; 4 — выход кокса

Условное или действительное время контакта???

Катализатор	Шариковый алюмосиликатный	Микросферический цеолитный	Процесс MSCC
Время пребывания сырья в реакторе	30 мин	2-4 сек	0,1 сек



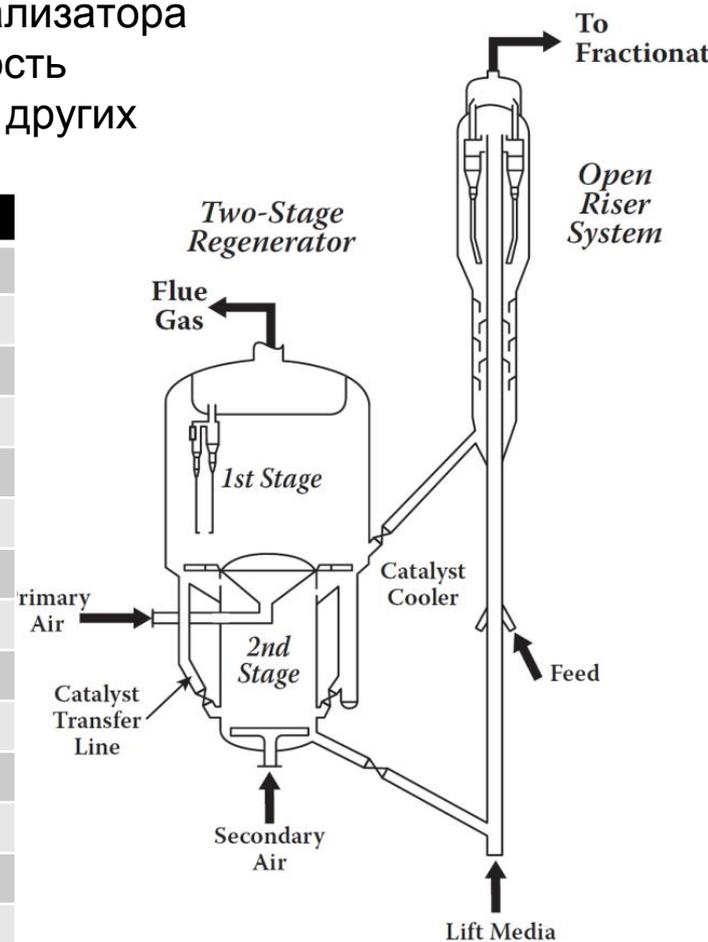
Температура и продолжительность пребывания сырья в реакторе

Кратность циркуляции катализатора:

- Будет меньше, если высокая температура регенерации: катализатор – это теплоноситель, несущий тепло в реактор; в этом случае возрастает время контакта и образование кокса;
- Будет больше, если линейная скорость движения катализатора высокая: образование кокса меньше, усредненная активность катализатора возрастает, увеличивается выход бензина и других продуктов;

Жесткость процесса – сочетание времени и температуры для термических процессов. Чем выше температура и (или) дольше время пребывания сырья в реакционной зоне, тем сильнее крекинг и выше жесткость процесса.

Показатели	Свежий кат-р (ИА=35)	Дезакт. кат-р (ИА=22)	Дезакт. кат-р (ИА=17)
Массовый выход, %			
Сухой газ (C ₁ , C ₂ , H ₂)	0,7	0,3	0,2
C ₃ H ₆	1,4	0,9	0,4
C ₃ H ₈	0,8	0,3	0,0
C ₄ H ₈	0,9	0,5	0,4
i-C ₄ H ₁₀	2,6	1,2	0,4
C ₄ H ₁₀	0,3	0,1	0,0
Бензин	34,8	22,3	16,8
Кокс	2,2	1,2	0,7
Групповой состав БФ			
Алканы	50	41	29
Нафтены	20	19	18
Арены	18	19	16
Алкены	12	21	37
ОЧИ бензина	81,3	83,6	84,4



6.8 UOP RCC reduced crude cracking unit. (Courtesy of UOP LLC.)



Катализаторы крекинга

Специфические требования к катализаторам крекинга

- Устойчивость к закоксовыванию (*селективность в образовании кокса*);
- Повышенная термическая и термопаровая стабильность;
- Низкий остаточный уровень кокса на катализаторе;
- Высокая активность и селективность в отношении выхода бензина (+ *высокое ОЧ*) и суммы светлых нефтепродуктов;
- Устойчивость к отравлению азотистыми соединениями и Me;
- Способность связывать оксиды серы;
- Умеренная плотность;





Катализаторы крекинга

Полная единовременная потребность в катализаторах крекинга – 7200 т;

Современные катализаторы – цеолитсодержащие алюмосиликатные с редкоземельными металлами, повышающими стабильность:

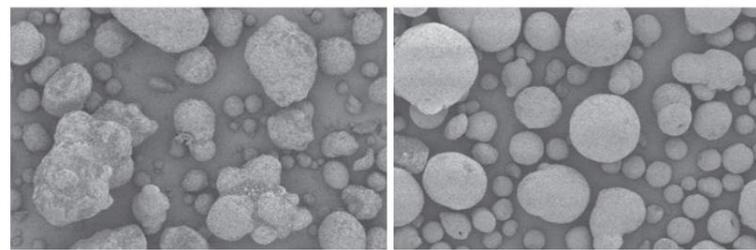
- Высокая насыпная плотность (800-1000 кг/м³);
- Прочность на истирание (2-8 %);
- Однородный гранулометрический состав;

При крекинге вакуумного газойля:

- Конверсия сырья – 65-70 %;
- Выход бензина – 45-55 %, МОЧ 80-84, ИОЧ 90-94;
- Выход легкого газойля – 20-24 %;
- Выход газа – 9-10 %, кокса – 3-4%;
- Высокая термopаровая стабильность при температурах регенерации 680-730 °С;
- Стойкость к отравляющему действию Me при уровне их отложения до 5000 ppm;
- Высокая механическая прочность – расход катализатора не более 0,1-0,5 кг/т сырья;

Катализаторы	Аморфные	Цеолитные
Кокс, % мас.	4	4
Глубина превращения, % об.	55	65
Бензин C ₅₊ , % мас.	38	51
Газы C ₃₋ , % мас.	7	6
Газ C ₄ , % об.	17	16
Преимущества	Низкая стоимость и стойкость к истиранию	Высокая активность и селективность по бензину

Figure 3.



Bad Catalyst Morphology

Good Catalyst Morphology



Катализаторы крекинга

Морфологические свойства:

- Размеры пор – более 50 нм;
- Удельная поверхность – 30-250 м²/г;
- Насыпная плотность – 740-1000 кг/м³;
- Объем пор – 0,13-0,16 см³/г;
- Размер частиц – 70-80 мкм;
- Молярное отношение Si : Al – (5-15) : 1;

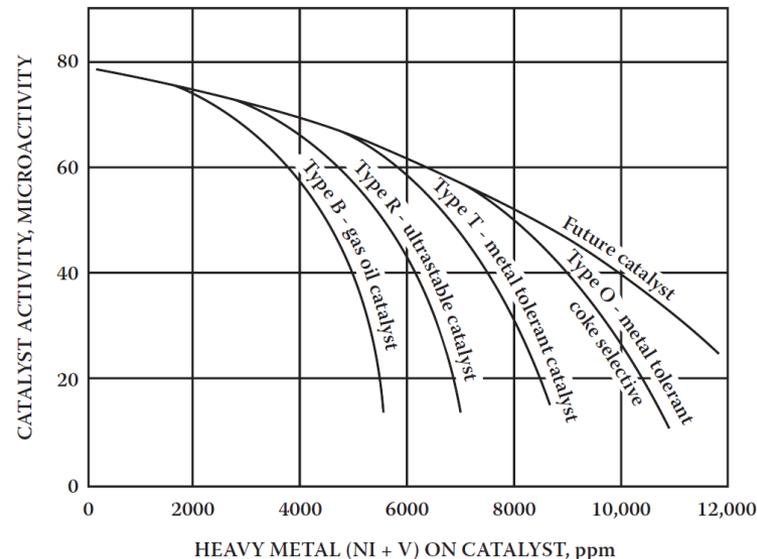


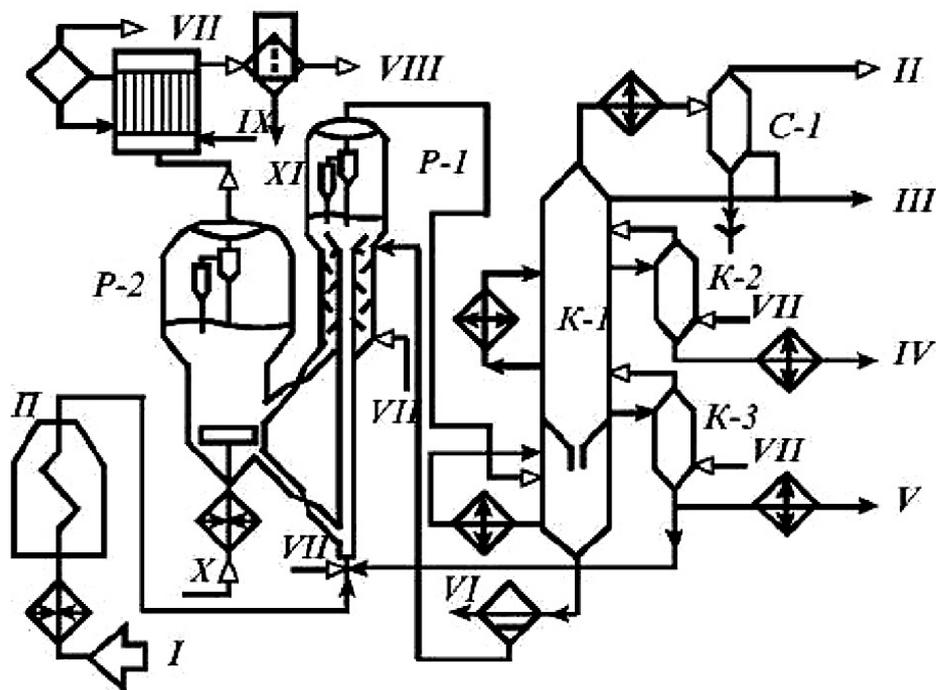
FIGURE 6.9A Catalyst activity loss from heavy metals. (From Note 21.)

Таблица 3.5. Сравнительные характеристики разрабатываемых отечественных и импортных катализаторов крекинга

Показатели	Brilliant, «Grace — Davison»	LS-60P, «Engelhard»	КМЦ-99, «Газпромнефть»
Выход бензина, % (мас.)	52—53	52—53	52—52,5
Октановое число бензина:			
по исследовательскому методу	90,5	92,0	92,0
по моторному методу	79,5	81,0	80,5
Выход кокса, % (мас.)	4,6—4,8	4,2—4,5	4,4—4,5
Расход катализатора, кг/т сырья	0,35	0,25—0,3	0,4
Химический состав, % (мас.):			
оксид натрия	0,2—0,25	0,2—0,25	0,35—0,45
оксид алюминия	48	46	32
оксиды редкоземельных элементов	2,2	1,8	2,5
Содержание цеолита, % (мас.)	22	22	17
Насыпная плотность, кг/м ³	780	920	720
Средний размер частиц, мкм	71	72	72



Катализаторы крекинга



Микросферический катализатор крекинга «Люкс»

- ❖ Выход бензина крекинга – 55%
- ❖ Октановое число (ИМ) – 92 пункта

Достигнутые показатели работы секции 200 комплекса КТ-1/1

Параметр	Значение параметра
Достигнутый отбор бензина (конечная температура кипения 215 °С), %(масс.)	55,0—56,5
Октановое число	
по моторному методу	81,5
по исследовательскому методу	92,3
Максимальный выход, %(масс.)	
пропан-пропиленовая фракция	6,2
бутан-бутиленовая фракция	10,5
Расход катализатора, кг/т сырья	0,33

Рис. 6.6. Принципиальная технологическая схема установки каталитического крекинга Г-43-107;

I — гидроочищенное сырье; II — газы на АГФУ; III — нестабильный бензин на стабилизацию; IV — легкий газойль; V — тяжелый газойль; VI — декантат; VII — водяной пар; VIII — дымовые газы; IX — вода; X — воздух; XI — катализаторная пыль



Химические реакции сырья

Катализаторы – цеолитные или алюмосиликатные $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Механизм - карбоний-ионный, наиболее устойчивые ионы – третичные.

Процесс гетерогенный:

T (катализатор) + Ж (сырье + жидкие продукты) + Г (газообразные продукты)

Скорость процесса регулируется:

- (при высокой температуре) подачей сырья к поверхности катализатора;
- (при умеренной температуре) изменением температуры;

Крекинг по группам УВ:

1. Парафины

- Высокий выход C_3 и C_4 ;
- Высокие скорости крекинга, прямо пропорциональные C_n (< 6 , то почти не идет);
- Высокий выход изомеров и ароматики (через олефины);
- Наименее стойкие – трет-С, наиболее стойкие – четвертичные атомы С;

2. Олефины

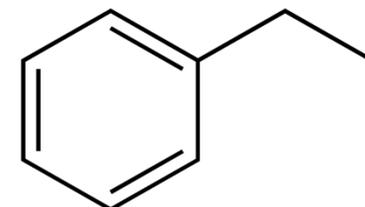
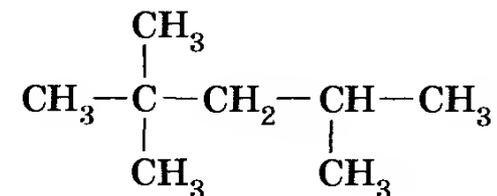
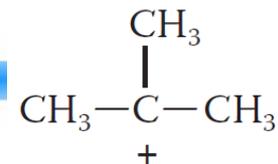
- Крекируются быстрее соответствующих парафинов;
- Высокое ОЧ обусловлено высоким выходом изоолефинов и ароматики;

3. Нафтены

- Главная реакция – дегидрирование до ароматики (преобладает до 540°C);
- Наиболее быстро дегидрируются C_{9+} ;
- При крекинге дают высокий выход парафинов;

4. Ароматика

- C_6 - C_8 – почти инертны;
- Основная реакция – отщепление алкильной группы по альфа-связи;





Химические реакции сырья

Перечень реакций

1. Изомеризация УВ

2. Перераспределение алкильных групп в УВ

3. Перераспределение H_2 в непредельных УВ

4. Полимеризация УВ

5. Конденсация УВ

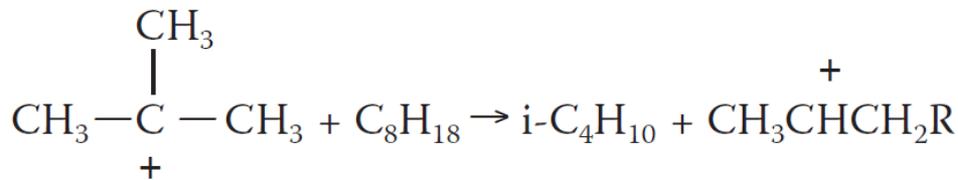
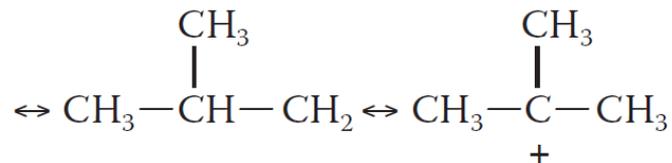
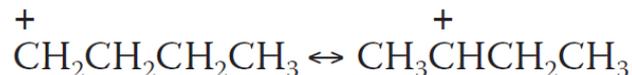
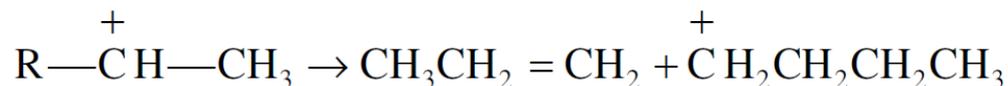
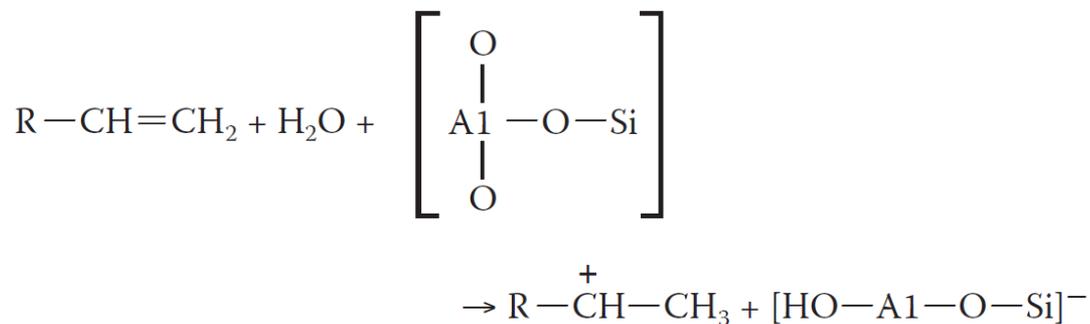
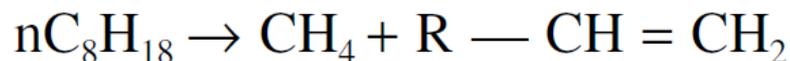
6. Крекинг парафинов

7. Крекинг нафтенов

8. Деалкилирование алкилароматики

9. Отщепление алкильных групп от циклических УВ

10. Крекинг олефинов





Тепловой эффект процесса

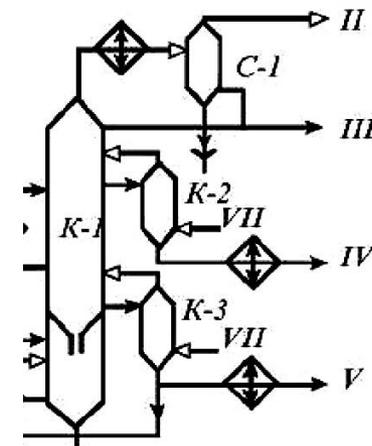
Определяется по совокупности реакций уплотнения (*эндо-*) и разложения (*экзо-*).

Зависит от:

- Состав сырья;
- Глубины переработки сырья;
- Катализатора;
- Режима процесса;

Цеолитсодержащий катализатор: реакции изомеризации преобладают, поэтому суммарный тепловой эффект слабо, но положителен.

На практике: по разности теплот сгорания продуктов и сырья крекинга (по закону Гесса)





Установки каткрекинга

1. С движущимся слоем катализатора:

- Термофорный КК (ТСС);

2. С псевдоожиженным слоем катализатора:

- КК в кипящем (флюидизированном) слое катализатора (FCC);
- Крекинг в общем кипящем слое;
- Крекинг в транспортной линии, т.н. лифт-реакторе;

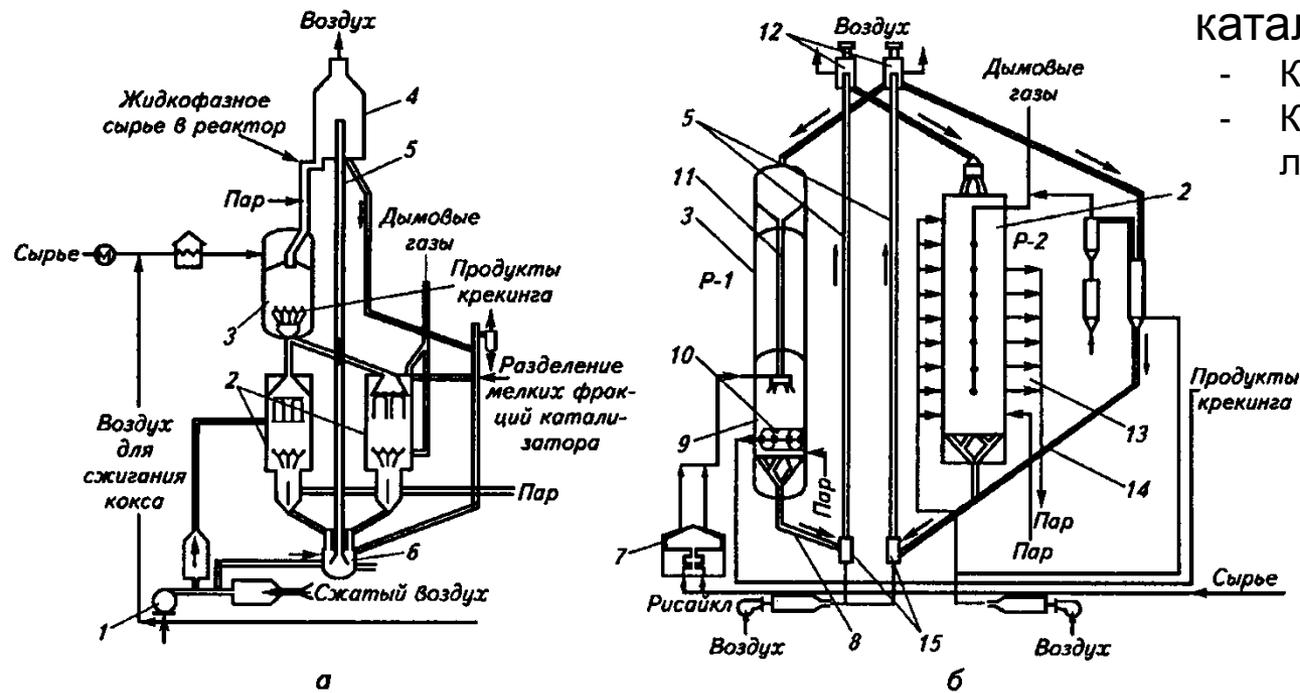


Рис. 3.1. Реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга с движущимся слоем шарикового катализатора (1950—1960 гг.):

a — установка ТСС (США); *б* — установка 43-102 (Россия); 1 — воздушный компрессор; 2 — регенератор; 3 — реактор; 4 — уравнильный сепаратор; 5 — пневмотранспорт; 6 — емкость пневмотранспорта; 7 — нагревательная печь; 8 — стояк напорный; 9 — зона крекинга; 10 — секция отпаривания; 11 — распределительное устройство; 12 — бункер; 13 — змеевик; 14 — трубопровод; 15 — дозатор



Система «реактор-регенератор»

Реактор:

- Горячее сырье контактирует с катализатором;
- кокс покрывает поверхность катализатора, снижает его активность;
- Катализатор и УВ разделяют механическим способом и добавлением водяного пара;
- Продукты реакции отводят в колонну фракционирования;

Регенератор:

- кокс выжигается горячим воздухом;
- Регенерация – экзотермическая;
- Температура катализатора: на входе 480-520 °С, на выходе – 650-815 °С;
- Почему и как контролируется температура регенерации?
 - Исключить термическое спекание кат-ра;
 - Обеспечить требуемую степень выжига кокса;
 - Скорость подачи воздуха → 1) отношение CO_2/CO в дымовых газах; 2) температура регенерации; 3) Степень выжига кокса.
- Катализатор отделяют в циклонах и фильтрах, иногда отпаривают адсорбированный кислород;

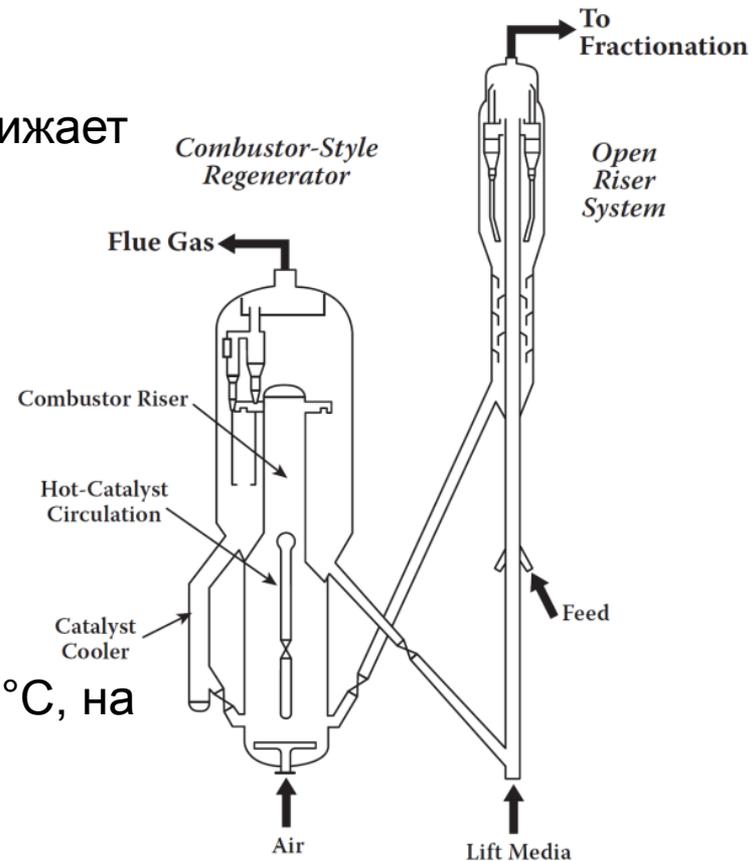


FIGURE 6.6A UOP FCC style unit. (Courtesy of UOP LLC.)



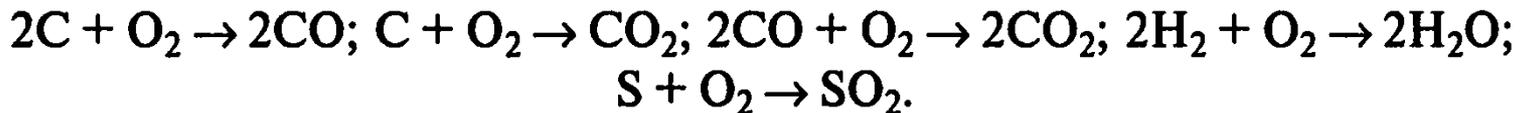
Регенерация катализатора

Факторы скорости окисления кокса:

- Температура и давление в регенераторе;
- Удельный расход воздуха;
- Содержание кислорода в регенерирующем газе;
- Начальное содержание и элементный состав кокса;
 - Водород;
 - Сера;
- Парциальное давление водяного пара;

Процесс регенерации:

- До 650 °С – в кинетической области;
- Выше 670 °С – в диффузионной области;





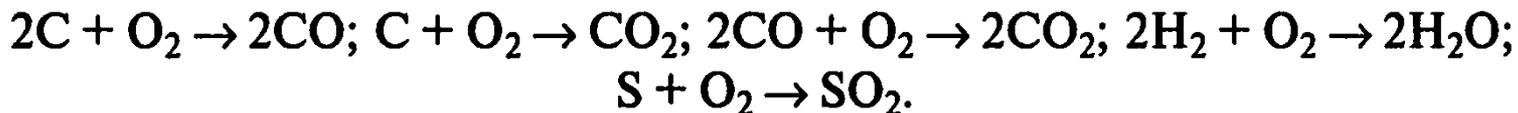
Регенерация катализатора

Режим регенерации:

- Остаточное содержание кокса – не более 0,01-0,4 %;

Варианты дожига СО:

- Дожигать / не дожигать (*старые конструкции*);
- В регенераторе / в отдельном реакторе регенератора / в выносном аппарате (*например, в котле-утилизаторе*);
- Термическое или каталитическое;
- При дополнительном воздухе (наддуве) / с воздухом из регенератора;
- При 660-680 °С / при 730-760 °С / при 760-810 °С;

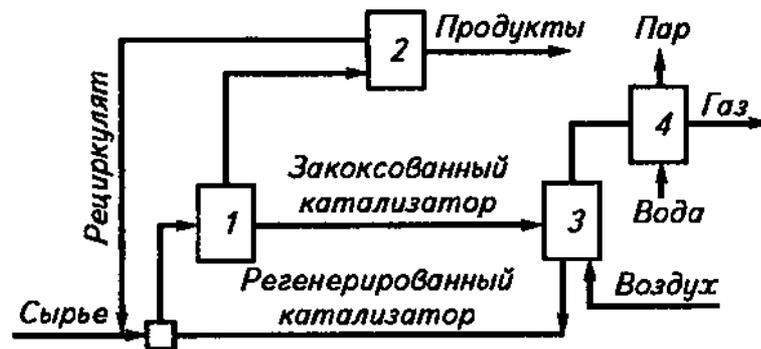




Типовая схема установки каткрекинга

Рис. 3.9. Принципиальная схема процесса каталитического крекинга:

1 — реактор; 2 — узел ректификации; 3 — регенератор; 4 — котел-утилизатор



Установка каткрекинга включает:

- Реактор;
- Регенератор;
- Узел ректификации продуктов крекинга;
- Узел фракционирования газов;
- Узел утилизации тепла газов регенерации;
- Узел улавливания пыли;



Типовая схема установки каткрекинга

Схемы различаются между собой устройствами ввода и распределения потоков сырья и катализатора:

1. Параллельное разновысотное расположение реактора и регенератора с напорным транспортом катализатора (*лифт-реактора*);

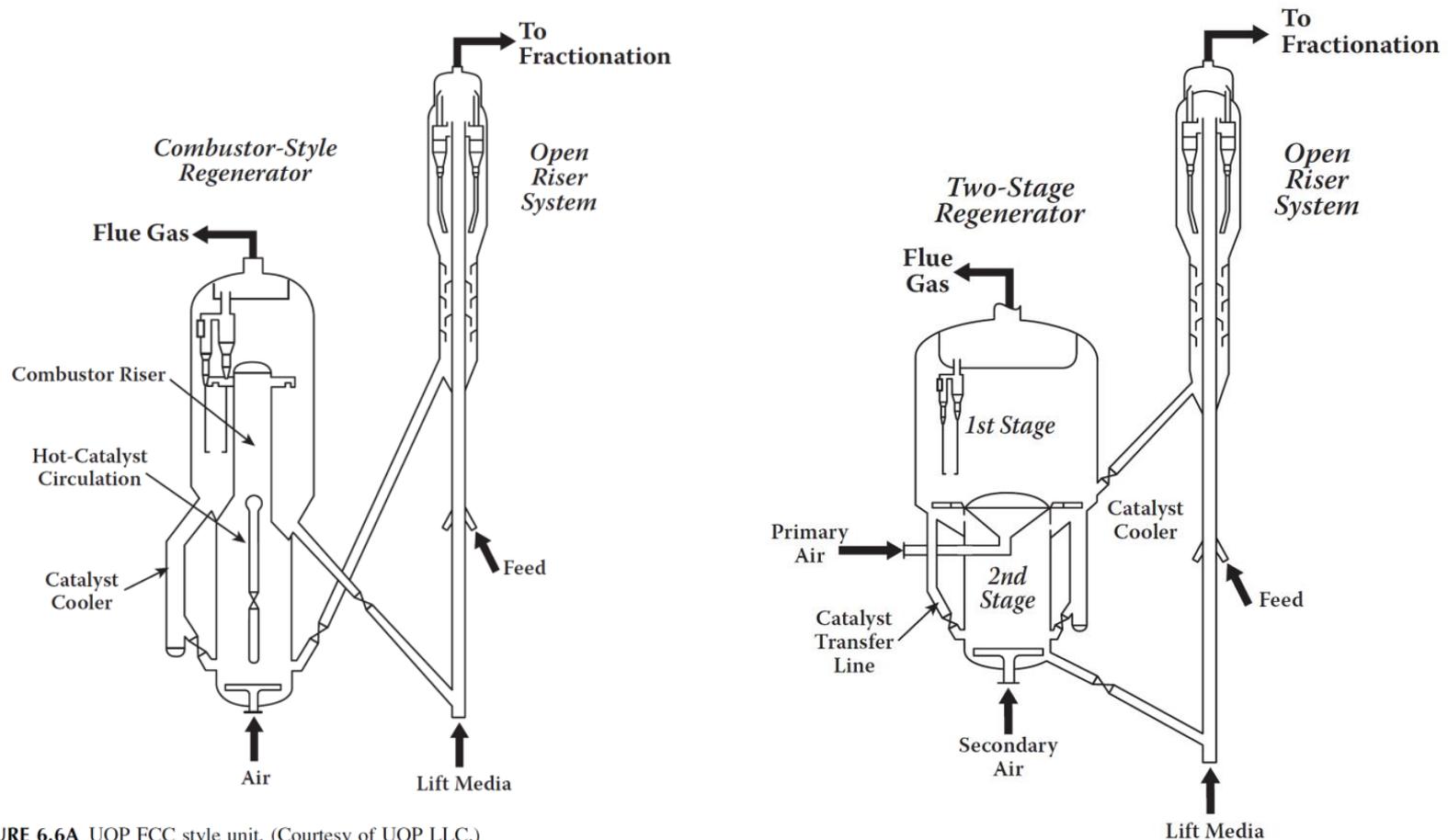


FIGURE 6.6A UOP FCC style unit. (Courtesy of UOP LLC.)

FIGURE 6.8 UOP RCC reduced crude cracking unit. (Courtesy of UOP LLC.)



Типовая схема установки каткрекинга

Схемы различаются между собой устройствами ввода и распределения потоков сырья и катализатора:

2. Параллельное равновысотное расположение реактора и регенератора с транспортом катализатора в U-образных катализаторопроводах (реактора с псевдооживленным слоем);

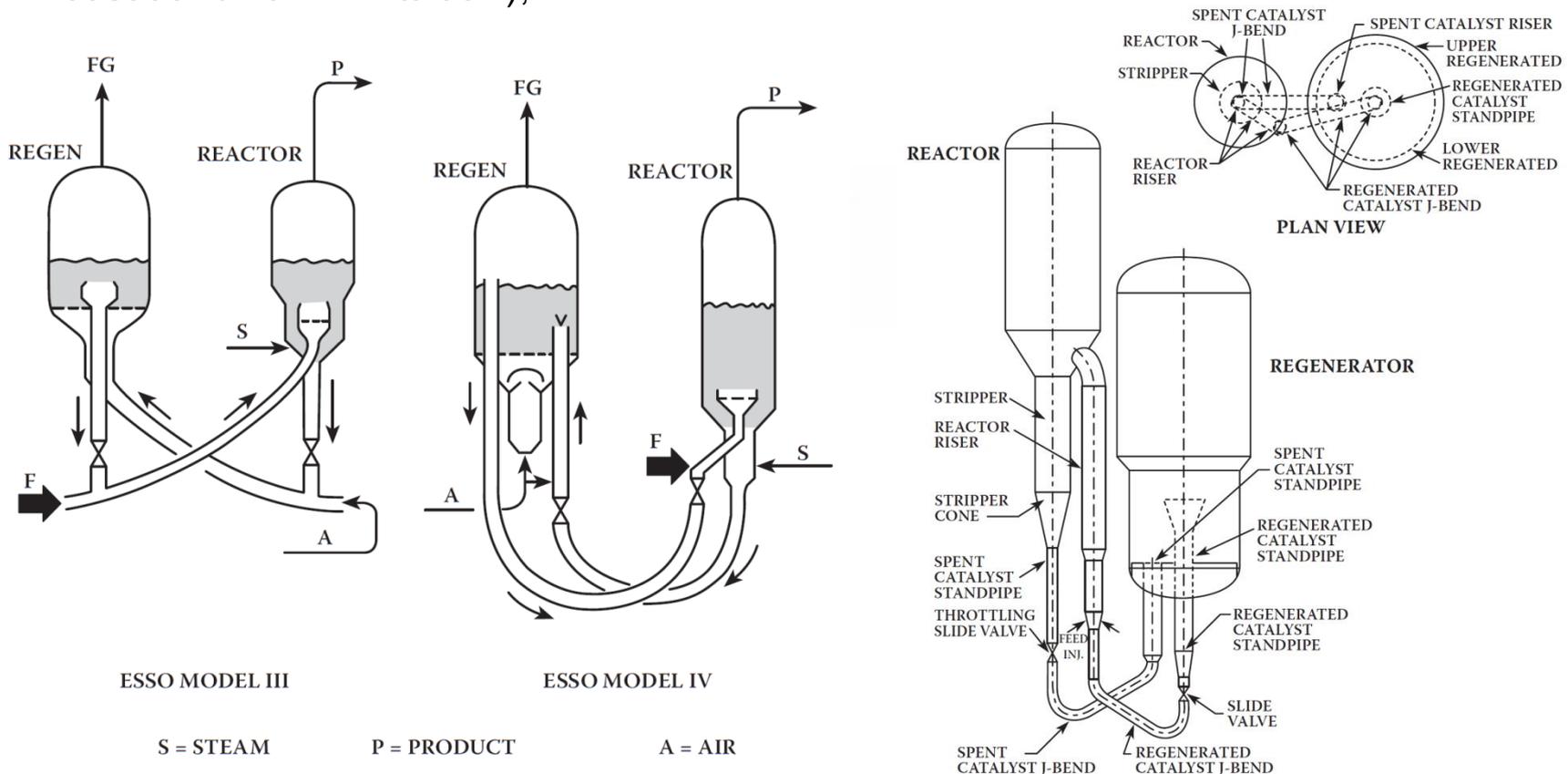


FIGURE 6.5 Exxon Flexicracking III/IV FCC unit. (Courtesy of Exxon Research and Engineering.)



Типовая схема установки каткрекинга

Схемы различаются между собой устройствами ввода и распределения потоков сырья и катализатора:

3. Соосное расположение реактора и регенератора с напорным транспортом катализатора (в основном, лифт-реактора);

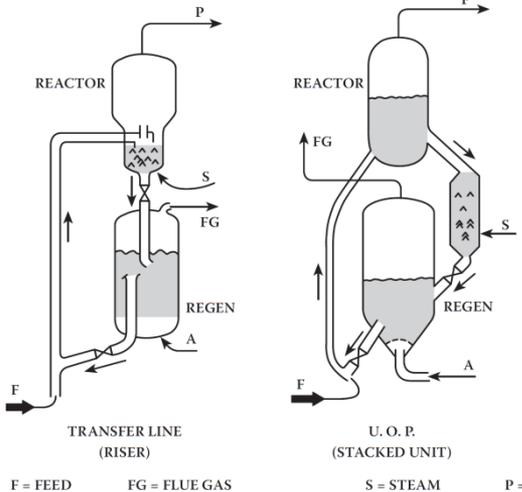


FIGURE 6.1B Older fluid catalytic cracking unit configurations.

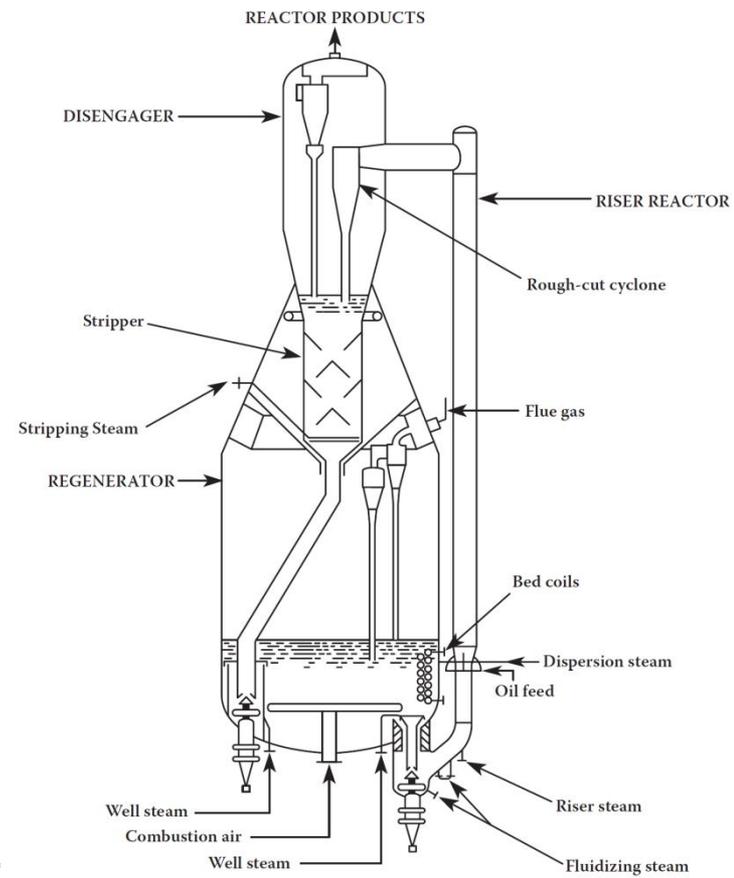


FIGURE 6.7 M. W. Kellogg resid fluid catalytic cracking (RFCC) unit.

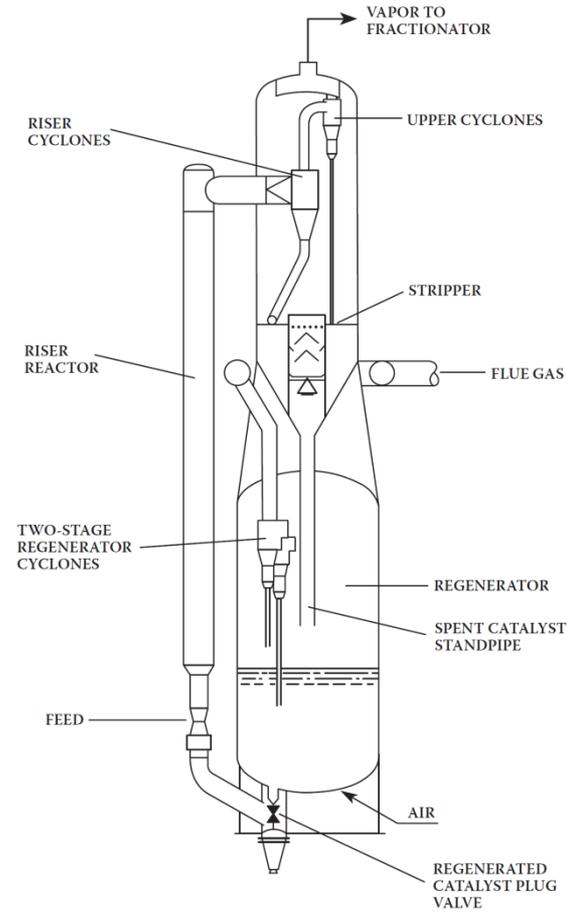
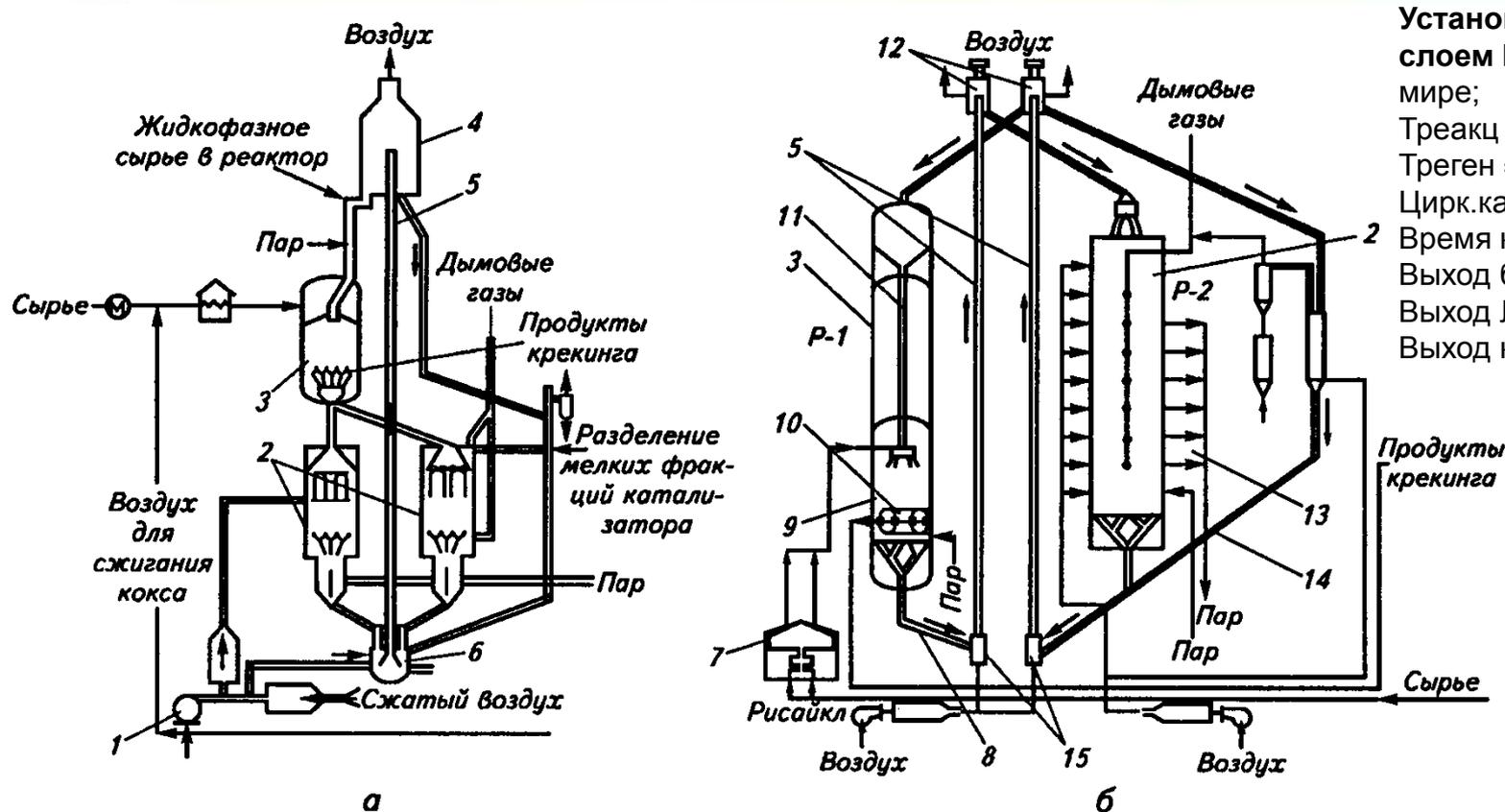


FIGURE 6.6B M. W. Kellogg design, riser FCC unit.



Типовая схема установки каткрекинга



Установки с движущимся слоем ШК: 9 в России, 14 в мире;
Треакц = 450-490 °С;
Треген = 590-650 °С;
Цирк.кат. = 1,8-2,5 т/т сырья;
Время контакта = 1200 с;
Выход бензина = 35-38%;
Выход ЛГ = 23-27 %;
Выход кокса = 2,5-3,5 %;

Рис. 3.1. Реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга с движущимся слоем шарикового катализатора (1950—1960 гг.):

а — установка ТСС (США); *б* — установка 43-102 (Россия); 1 — воздушный компрессор; 2 — регенератор; 3 — реактор; 4 — уравнильный сепаратор; 5 — пневмотранспорт; 6 — емкость пневмотранспорта; 7 — нагревательная печь; 8 — стояк напорный; 9 — зона крекинга; 10 — секция отпаривания; 11 — распределительное устройство; 12 — бункер; 13 — змеевик; 14 — трубопровод; 15 — дозатор



Типовая схема установки каткрекинга

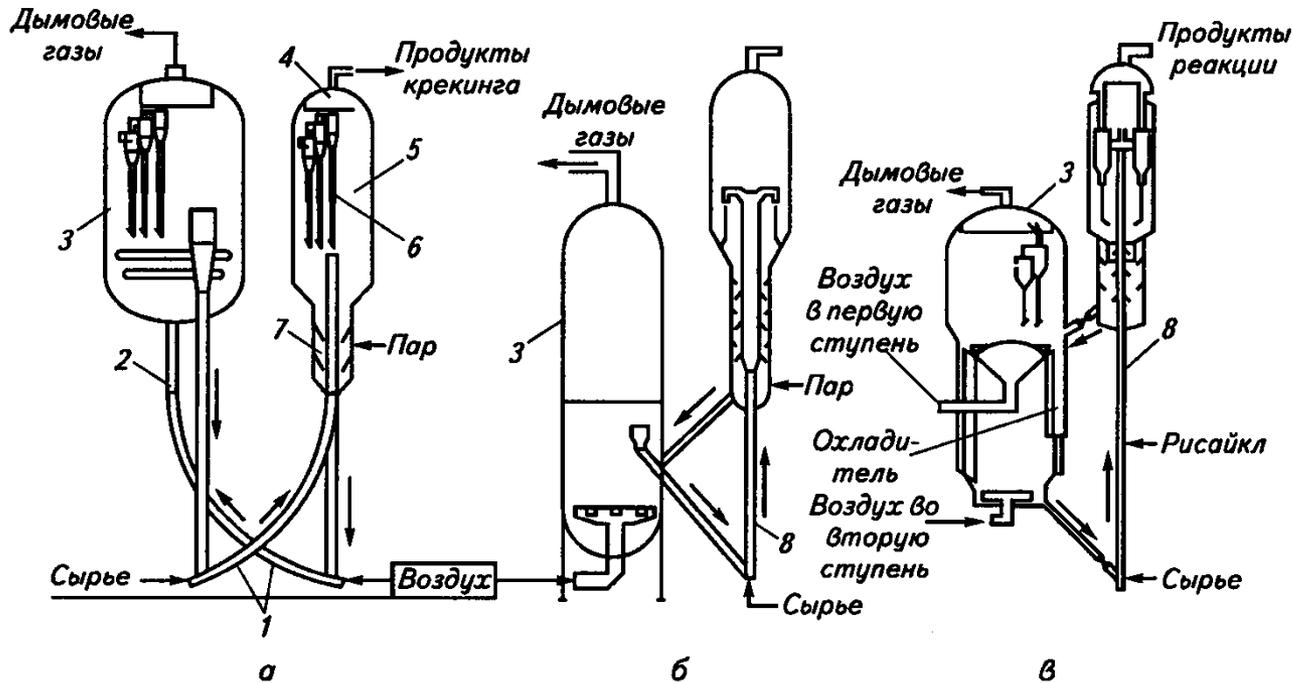


Рис. 3.2. Реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга с микросферическим катализатором:

а — с «кипящим» (псевдооживленным) слоем катализатора (1940—1970 гг.); *б* — с лифт-реактором (с 1970 г.); *в* — с лифт-реактором и двухступенчатым регенератором (с 1980 г.); 1 — пневмотранспорт; 2 — цилиндрическая камера; 3 — регенератор; 4 — сепарационная камера; 5 — реактор с концевым кипящим слоем; 6 — циклон; 7 — десорбер; 8 — лифт-реактор

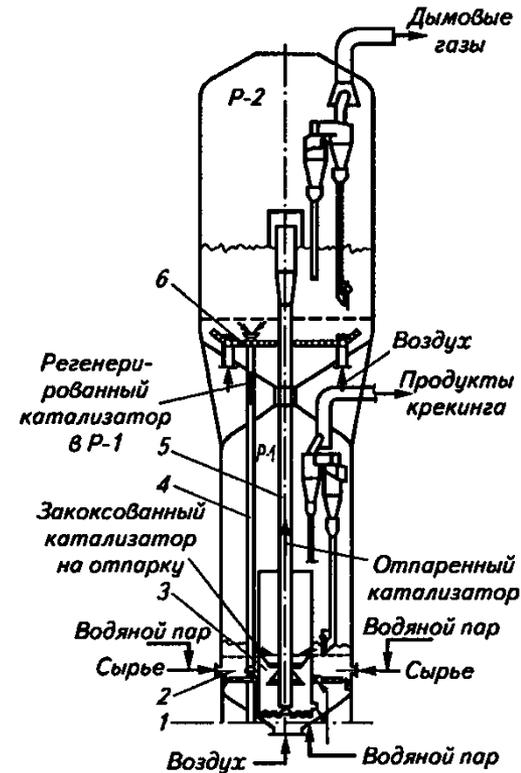


Рис. 3.3. Реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга типа «Ortoflow» (P-1 — реактор; P-2 — регенератор):

1 — парораспределители; 2 — сырьевые форсунки; 3 — десорбер; 4 — напорный стояк; 5 — транспортная линия; 6 — воздухораспределитель



Типовая схема установки каткрекинга Г-43-107



<http://neftegaz.ru/news/view/159261-Rekonstruktsiya-ustanovki-kataliticheskogo-krekinga-pozvolit-uvelichit-proizvodstvo-sovremennogo-topliva-Evro-5-na-Moskovskom-NPZ>



Типовая схема установки каткрекинга Г-43-107

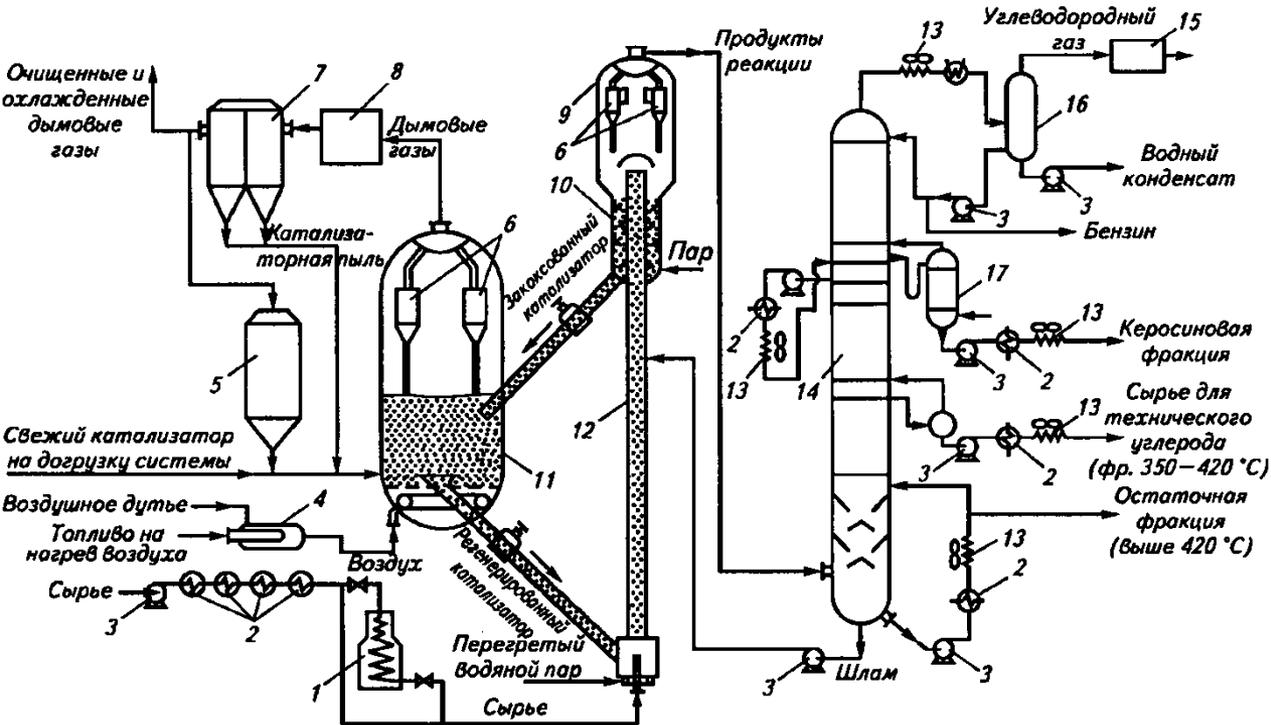


Рис. 3.10. Принципиальная схема установки каталитического крекинга с лифт-реактором на микросферическом цеолитсодержащем катализаторе:

1 — трубчатая печь; 2 — теплообменник; 3 — насос; 4 — подогреватель воздуха; 5 — бункер для катализатора; 6 — циклоны; 7 — электрофильтр; 8 — котел-утилизатор; 9 — сепарационная зона реактора; 10 — отпарная зона; 11 — регенератор с кипящим слоем; 12 — реактор сквозноточный; 13 — холодильник (АВО); 14 — ректификационная колонна; 15 — газовый блок; 16 — емкость; 17 — отпарная колонна

Первый запуск — 1971 г. (UOP), российский аналог — установка Г-43-107.

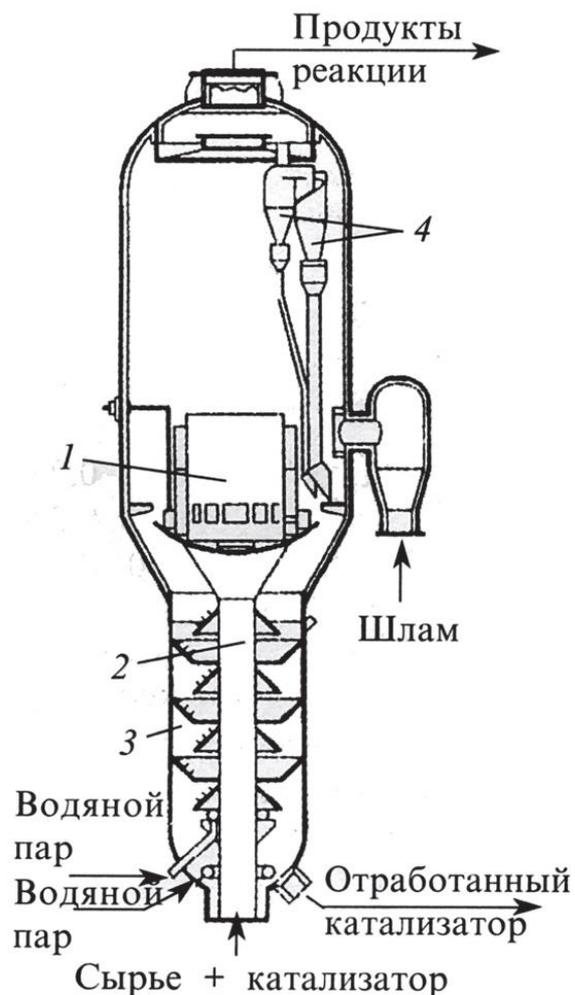


Рис. 6.7. Лифт-реактор: 1 — зона псевдооживленного слоя; 2 — лифт-реактор; 3 — отпарная секция; 4 — циклоны



Типовая схема установки каткрекинга Г-43-107

Массовая скорость подачи сырья, ч ⁻¹	80-100
Начальная загрузка кат-ра, т на м ³ /ч сырья	0,45-0,75
Скорость циркуляции кат-ра, т/мин на м ³ /ч сырья	0,14-0,23
Массовое соотношение «катализатор : сырье»	5-16
Объемный коэффициент рециркуляции	0-0,5
Загрузка катализатора, кг/м ³ сырья	0,43-0,71
Расход шлама, %	5,5-7,0
Температура подогрева сырья, °С	340
Температура крекинга в лифт-реакторе, °С	515-560
Давление в реакторе, МПа	0,15-0,22
Температура в регенераторе, °С	640-670
Давление в регенераторе, МПа	0,15-0,24
Содержание остаточного кокса на катализаторе, % мас.	0,05-0,1
Выход продуктов, % мас.	
Сумма С ₂	3,4
Сумма С ₃ -С ₄	12,6
Бензин (С ₅ -205 °С)	50,0
Легкий газойль	12,9
Тяжелый газойль	17,5
Кокс	3,6

Процесс ведут при максимально допустимой температуре в регенераторе, а температура в реакторе и коэффициент рециркуляции подбираются таким образом, чтобы минимизировать вторичный крекинг бензина до газа и кокса.

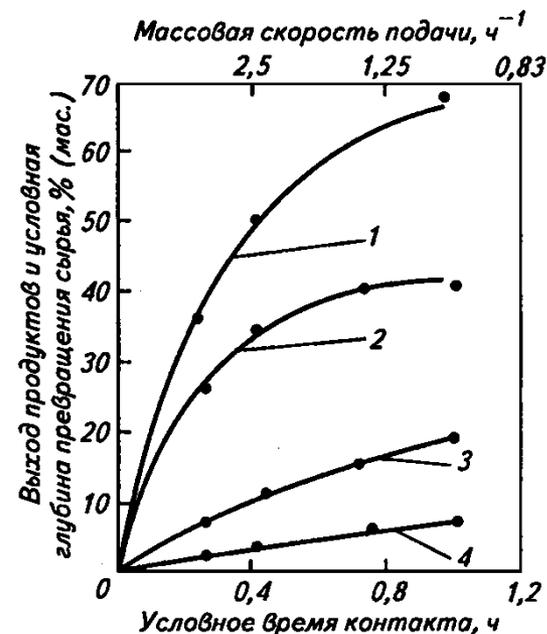


Рис. 3.8. Влияние массовой скорости подачи сырья на результаты крекинга вакуумного газойля ромашкинской нефти на цеолитсодержащем катализаторе:

1 — глубина превращения; 2 — выход бензина; 3 — выход газа; 4 — выход кокса



Продукты каталитического крекинга

Углеводородные газы: Примерный состав (% мас.)

- Наиболее важен выход пропилена (сырья нефтехимии), изобутанов и бутилена (сырья алкилирования);

Легкий газойль КК:

- Богат ароматикой:
 - как компонент ДТ требует глубокого гидрирования;
 - *(после облагораживания)* как печное и котельное топливо;

Тяжелый газойль КК:

- Богат ароматикой: ценное сырье для получения техуглерода, нефтяного кокса и электродного кокса;

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:	100,0



Продукты каталитического крекинга

Бензиновая фракция:

Как повысить ОЧ продуктов крекинга?

- Выбором катализатора и увеличением жесткости режима установки – увеличивается выход легких олефинов C_3 - C_4 (но также образуется диены C_4 - C_5) – сырья для алкилирования;
 - При увеличении жесткости режима можно увеличить ОЧ на 2-4 п. за счет роста содержания изоолефинов, но возрастает чувствительность бензина;
 - Легкий бензин КК (C_5 -100 °С) → эфиры, а именно из и-пентана, и-гексана, и-гексена и и-гептена получают ТАМЭ и более тяжелые эфиры, увеличивается ДОЧ на 2-3 п., уменьшается содержание олефинов на 25-35 %, возможно применение реакционно-ректификационного аппарата;
 - Пропилен → диизопропиловый эфир (ДИПЭ), МОЧ 98, ИОЧ 112, $T_{кип} = 68$ °С, ДНП = 30 кПа;
- Результирующая высокооктановая смесь: (ДИПЭ + МТБЭ + алкилат + этерификат C_5+C_7 + бензин 100-195 °С), выход мас. выше на 25 %, ДОЧ на 8 п.

Массовый групповой УВ состав бензина, %	
Алкены	7,3-15,5
Арены	34,6-52,7
Циклоалканы	6,6-28,4
Алканы	11,6-44,0
ИОЧ	89-94
МОЧ	80-95

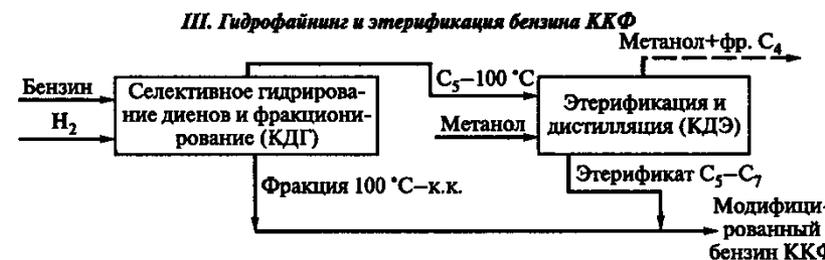
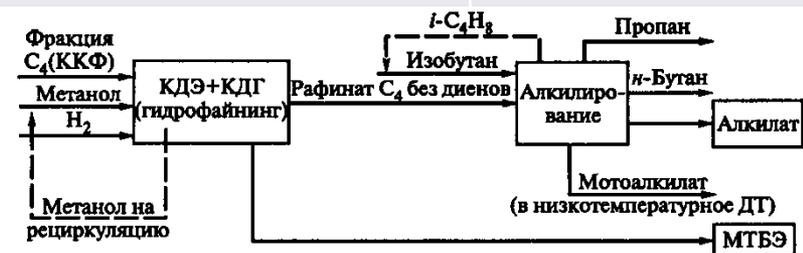


Рис. 3.14. Блок-схемы «облагораживания» бензинов ККФ