**ЛЕКЦІЯ 7. Гетеролітичні процеси переробки нафтової сировини та вугілля**

7.1. Теоретичні основи каталітичного крекінгу

7.2. Механізм і хімізм каталітичного крекінгу

7.3. Управління процесом каталітичного крекінгу

7.4. Технологія каталітичного крекінгу

7.5. Теоретичні та технологічні основи процесів алкілування ізобутану алкенами

7.6. Теоретичні та технологічні основи каталітичної етерифікації метанолу ізобутіленом

7.7. Каталітичні процеси переробки вугілля

**7.1.Теоретичні основи каталітичного крекінгу**

***Основне цільове призначення каталітичного крекінгу*** – виробництво з максимально високим виходом (до 50% і більше) високооктанового бензину і цінних зріджених газів - сировини для послідовних виробництв високооктанових компонентів бензинів ізомерної будови: алкілату і метилтретбутилового ефіру, а також сировини для нафтохімічних виробництв. Добутий в процесі легкий газойль використовується зазвичай як компонент дизельного палива, а важкий газойль з високим вмістом трет поліциклічних аренів - як сировина для виробництва технічного вуглецю або високоякісного електродного коксу (наприклад, голчастого). Процеси каталітичного крекінгу отримали найбільший розвиток в США, де питома вага їх в 2000 р склала 35,9% від первинної переробки нафти, причому на деяких нафтопереробних заводах цей показник становить понад 50%. Частка цього процесу на нафтопереробних заводах інших розвинених капіталістичних країн становить 10 ... 38% маси.

**Сировина каталітичного крекінгу**. У якості сировини в процесі каталітичного крекінгу протягом багатьох десятиліть традиційно використовували вакуумний дистилят (газойль) широкого фракційного складу (350 ... 500 ° С). У ряді випадків в сировину каталітичного крекінгу залучаються газойлеві фракції термодеструктивних процесів, гідрокрекінг, рафінати процесів деасфальтизації мазутів і гудронів, напівпродукти масляного виробницва і ін.

В останні роки в світовій нафтопереробці спостерігається тенденція до безперервного обваження сировини. На сучасних зарубіжних установках перейшли до переробки глибоковакуумної перегонки з t кінця кипіння 540 ... 620 ° С. На спеціально запроектованих установках каталітичного крекінгу піддають переробці залишкову сировину: мазути і навіть гудрони або їх суміші з дистильованою сировиною без або після попереднього облагороджування гідроочистки, деасфальтизації чи деметалізації.

Всю сукупність показників, що характеризують якість сировини, за ступенем впливу на процес каталітичного крекінгу умовно можна поділити на наступні 3 групи:

1) показники, що впливають на вихід (тобто на матеріальний баланс) і якість продуктів крекінгу: фракційний і груповий хімічний склад і вміст гетероорганічних з’єднань ;

2) показники, що впливають на оборотну дезактивацію каталізатора, такі як щільність, коксованість і вміст сірчано-кислотних смол;

3) показники, що впливають на необоротну дезактивацію каталізатора: вміст металів, перш за все ванадію і нікелю.

*За фракційним складом до сировини процесу пред'явлено наступні вимоги*:

- практично повна відсутність бензино-лігроїнових фракцій, оскільки в умовах крекінгу вони зазнають незначних перетворення, до того ж нераціонально завантажують реакційний апарат і негативно впливають на октанове число бензину;

- обмежений (до 10%) вміст фракцій, википаючих до 350 ° С;

-обмежена температура кінця кипіння (500 ... 620 ° С), що зумовлюється концентруванням в висококиплячих фракціях коксогенних компонентів сировини (смол і асфальтенів) і гетеро органічних мполук і металів.

Груповий хімічний склад сировини більш значно впливає на вихід і якість продуктів каталітичного крекінгу. У більшості вакуумні газойлі, які направляються на каталітичний крекінг, в залежності від типу вихідної нафти, вмісту в них групових компонентів, коливається в досить широких межах: парафінових 15….35, цикланових 20 ... 40 і ароматичних 15 ... 60%.

Найкращим для каталітичного крекінгу щодо виходу цільових продуктів (бензину і зріджених газів) є сировина з переважанням парафінових і цикланових вуглеводнів. Поліциклічні арени і смоли сировини в умовах крекінгу дають мало бензину і багато важких фракцій, і коксу. Сірчані і кисневі сполуки однотипної по хімічному складу сировини не роблять істотного впливу на матеріальний баланс каталітичного крекінгу, але погіршують якість продуктів. Однак слід зазначити, що зі збільшенням вмісту гетероорганічних сполук в сировині, як правило, одночасно підвищується вміст в ньому поліциклічних вуглеводнів і смол.

*До компонентів, оборотно дезактивуючихкаталізаторів крекінгу*, відносять поліциклічні арени, смоли, асфальтени і азотисті сполуки сировини. Про оборотній дезактивуючій здатності сировини можна побічно судити по щільності, а кількісно - по коксованості, яка визначається за Конрадсоном. Як правило, чим вища коксованість сировини, тим більший вихід коксу на каталізаторі.

Зазвичай на установках каталітичного крекінгу переважно переробляють типову сировину (вакуумний газойль 350 ... 500 ° С) з коксівністю не більше 0,3 ... 0,5% маси. Якщо регенератор має запас потужності по масі палива, що спалюється коксом, то може бути використана сировина з коксівністю до 2 ... 3% маси. На спеціальних установках, призначених для крекінгу залишкової сировини і маючих системи відводу тепла з регенератора, допускається коксованість сировини до 5% маси.

Оборотними отрутами для алюмосилікатних каталізаторів є азотисті основи: вони міцно адсорбуються на кислотних активних центрах і блокують їх. При однакових основних властивостях більший дезактивуючий вплив на каталізатор дають азотисті сполуки більшої молярної маси. Після випалу коксу активність отруєного азотистими основами каталізатора повністю відновлюється. Цеолітвмісні каталізатори, завдяки молекулярно-ситовим властивостям, отруюються азотом в значно меншому ступені, ніж аморфні алюмосилікатні.

Металоорганічні сполуки, що містяться переважно в висококиплячих і особливо залишкових фракціях нафти, відносять до *необоротно дезактивуючих компонентів сировини крекінгу*. Блокуючи активні центри каталізатора, вони негативно впливають не тільки на його активність, а й на селективність. Так, у міру збільшення вмісту нікелю і ванадію, які є дегідруючими металами, в продуктах крекінгу інтенсивно зростає вихід водню й сухих газів, а вихід бензину істотно знижується.

На установках каталітичного крекінгу, на яких не передбачені спеціальні прийоми з уловлювання або пасивації отруйної дії металів, вміст їх в сировині нормується не більше 2 г / т.

Для переробки сировини з коксівністю більше 10% маси і вмістом металів 10 ... 30 г / т і більше потрібна обов'язкова його попередня підготовка.

***Каталізатори каталітичного крекінгу*** - складні багатокомпонентні системи, що складаються з:

1) з матриці (носія);

2) активного компонента - цеоліту;

3) допоміжних активних і неактивних добавок.

*Матриця каталізаторів* виконує функції як носія- поверхні, на якій потім диспергується основний активний компонент - цеоліт і допоміжні добавки, так і слабкого кислотного каталізатора попереднього (первинного) крекінгування високомолекулярної вихідної нафтової сировини. В якості матеріалу матриці переважно застосовують синтетичний аморфний алюмосилікат з високою питомою поверхнею і оптимальною поровою структурою, забезпечуючи доступ для великих молекул крекінгуючої сировини.

Аморфні алюмосилікати були основними промисловими каталізаторами каталітичного крекінгу до розробки цеолітвмісних каталізаторів.

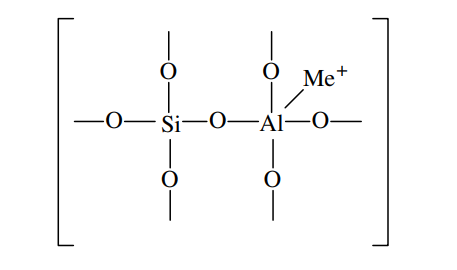
*Активним компонентом каталізаторів каталітичного крекінгу* є цеоліт, який дозволяє здійснювати вторинні каталітичні перетворення вуглеводнів сировини з утворенням кінцевих цільових продуктів.

Цеоліти - це алюмосилікати з тривимірною кристалічною структурою наступної загальної формули:



де n - валентність катіону металу Me; х - мольне співвідношення оксидів кремнію і алюмінію, що зветься силікатним модулем; у - число моль води.

Хімічну формулу первинної структурної одиниці цеолітів - тетраєдрів кремнію і алюмінію - можна передставити у вигляді:



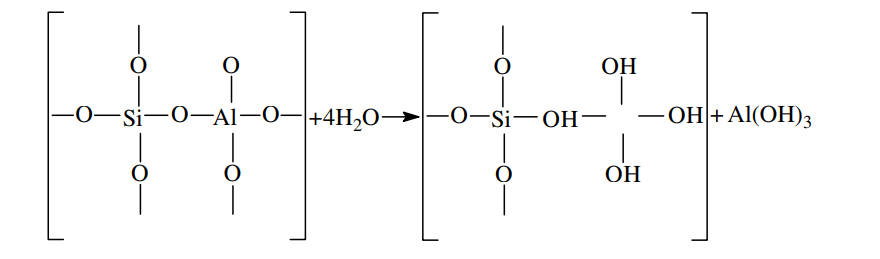
Тетраедри з іонами Si4+ електрично нейтральні, а тетраєдри з іонами тривалентного алюмінію Аl3+ мають заряд мінус один, який нейтралізується позитивним зарядом катіону Ме+ (спочатку катіоном Na+, оскільки синтез частіше ведеться в лужному середовищі, потім в результаті катіонного обміну - катіонами інших металів, катіоном NH4 або протоном Н+).

Наявність заряджених іонів алюмінію на поверхні цеоліту (центри Бренстеда) і обумовлює його кислотні властивості, і, отже його каталітичну активність.

Натрієва форма цеолітів каталітично малоактивна і найменш термостабільна. Обидва ці показники істотно покращуються при збільшенні силікатного модуля цеолітів, а також ступеня іонного обміну на двовалентні і особливо на тривалентні метали. Серед них найбільш термостабільні цеоліти типу ReY, які володіють при цьому важливою властивістю - високою каталітичною активністю. Завдяки цим перевагам цеоліти серії ReY, як активний компонент каталізаторів крекінгу, отримали виключно широке застосування в світовій нафтопереробці.

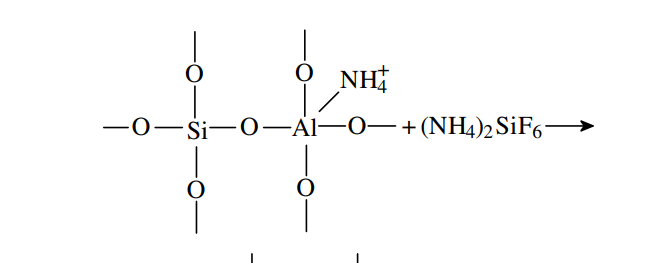
Важливим етапом в області подальшого вдосконалення цеолітних каталізаторів каталітичного крекінгу є розробка (в 1985 р фірмою «Юніон карбід») нового покоління цеолітів, що не містять рідкоземельних елементів, - так званих хімічно стабілізованих цеолітів.

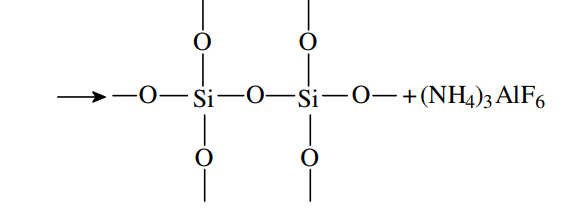
В умовах впливу високих температур і водяної пари цеоліти ReY навіть при повному рідкоземельному обміні піддаються частковій деалюмінізації:



В результаті гідродеалюмінізації в суперклітці утворюється пустота, що є причиною поступового руйнування кристала цеоліту. Гідроксид алюмінію, який не виводиться з кристалу, а відкладається всередині суперклітки цеоліту, володіє, крім того, небажаною каталітичною активністю(кислотністю Льюїса, що прискорює реакції утворення легких газів і коксу).

Хімічна стабілізація цеолітів полягає в низькотемпературній хімічній обробці їх фторосилікатом амонію у реакції:





В результаті обміну іонів Аl на іони Si утворюється міцніший і термостабільніший цеоліт з підвищеним силікатним модулем і кристалічною решіткою без пустот. Ще одна перевага цього процесу, позначеного як процес LS-210, - це те, що фтороалюмінати амонію розчинні і повністю виводяться з кристалічної решітки цеоліту. Цеоліт LS-210 (торгові марки Альфа, Бета, Епсілон і Омега) характеризуються підвищеною гідротермічною стабільністю і селективністю, підвищеною стабільністю по відношенню до дезактивації металами, але зниженою активністю в реакціях перенесення водню, що сприяє підвищенню виходу ізоалкенів в газах крекінгу і октанових чисел бензинів.

Недоліком всіх цеолітів є їх не дуже висока механічна міцність в чистому вигляді, і тому вони в якості промислового каталізатора не використовуються. Зазвичай їх вводять в диспергованому вигляді в матрицю каталізаторів в кількості 10 ... 20% маси.

*Допоміжні добавки* поліпшують або надають деякі специфічні фізико-хімічні і механічні властивості цеолітвмісним алюмосилікатним каталізаторам (ЦВК) крекінгу. Сучасні і перспективні процеси каталітичного крекінгу вимагають поліпшення і оптимізації додатково таких властивостей цеолітвмісних каталізаторів крекінгу, як зносостійкість, механічна міцність, плинність, стійкість до шкідливого впливу металів сировини і т. д., а також тих властивостей, які забезпечують екологічну чистоту газових викидів в атмосферу.

Нижче наводиться перелік найбільш типових допоміжних добавок:

а) *в якості промоторів, що інтенсифікують регенерацію закоксованого каталізатора*, застосовують найчастіше платину, нанесену в малих концентраціях (<0,1%маси.) безпосередньо на цеолітвмісних каталізаторіах крекінгу або на окис алюмінію з використанням як самостійної добавки до цеолітвмісних каталізаторів крекінгу. Застосування промоторів окислення на основі Pt дозволяє значно підвищити повноту і швидкість згоряння коксу, що не менш важливо, істотно знизити вміст монооксиду вуглецю в газах регенерації, тим самим запобігти неконтрольованому загорянню СО над шаром каталізатора, що призводить до прогару циклонів, котлів-утилізаторів і іншого обладнання ( з вітчизняних промоторів окислення можна відзначити КО-4, КО-9, Оксіпром-1 і Оксіпром-2);

б) з метою поліпшення якості цільових продуктів в останні роки стали застосовувати добавки на основі ZSM-5, *що підвищують* октанове число бензинів на 1 ... 2 пункти;

в) для зниження дезактивуючого впливу домішок сировини на цеолітвмісні каталізатори крекінгу в останні роки досить ефективно застосовують технологію каталітичного крекінгу з подачею в сировину *спеціальних пасиваторів металів*, що представляють собою металоорганічні комплекси сурми, вісмуту, фосфору або олова. Сутність ефекту пасивації полягає в переході металів, що осіли на каталізаторі, в неактивний стан, наприклад, в результаті утворення сполук типу шпінелі. Пасивуючий агент вводять в сировину у вигляді водо- або маслорозчинних добавок. Подача пасиваторів різко знижує вихід коксу і водню, збільшує вихід бензину і виробничість установки (в наш час пасиваторизастосовують на 80% установок каталітичного крекінгу залишків в США і біля 50% установок в Західній Європі);

г) в останні роки впроваджуються цеолітовмісні каталізатори крекінгу з твердою добавкою - *пасткою ванадію і нікелю*, що містять оксиди Са, Mg, титанат барію та інші, адсорбуючі в 6..10 разів більше металів, ніж сам каталізатор;

д) при каталітичному крекінгу негідроочищеної сировини утворюються (в регенераторі) оксиди сірки і азоту, отруюючі атмосферу. У зв'язку зі зростанням вимог до екологічної безпеки промислових процесів виключно актуальною стає проблема уловлювання шкідливих компонентів газових викидів. Якщо до складу цеолітвмісних каталізаторів крекінгу ввести тверду добавку MgO або СаО, то такий каталізатор стає *переносником оксидів* сірки з регенератора в реактор за схемою:

в регенераторі: MgO + SO3 → MgSO4;

в реакторі: MgSO4 + 4Н2 → MgO + H2S + 3H2O;

або 2MgSO4 + СН4 → 2MgO + 2H2S + СО2.

Утворений сірководень, виведений з реактора разом з продуктами крекінгу, буде вилучатись потім з газів амінним очищенням;

ж) *для підвищення механічної міцності* цеолітвмісних каталізаторів крекінгу до складу аморфної матриці додатково вводять тонкодисперсний окис алюмінію (α-форму). Крім того, для зниження втрат каталізатора від стирання і зменшення корозії апаратури в системах каталізатора, в циркулюючий каталізатор вводять *змащувальні* порошки з суміші окису магнію, карбонату і фосфату кальцію, іноді титаната барію. Ці добавки взаємодіють при високій t з поверхністю каталізатора, в результаті чого на ній утворюється глянець, що сприяє зниженню стирання.

***Промислові каталізатори каталітичного крекінгу.*** На вітчизняних установках з рухомим шаром кулькового каталізатора застосовувалися і продовжують застосовуватися кулькові каталізатори марки АШНЦ-3, АШНЦ-6, Цеокар-2 і Цеокар-4.

З мікросферичних цеолітвмісних каталізаторів крекінгу застосування знаходять: КМЦР-2 (2% La2O3), МЦ-5 і РСГ-6Ц (по 4% La2O3), КМЦР-4 (з промотором допалу) і ін. Із зарубіжних цеоліт вмісних каталізаторів крекінгу більш відомі наступні марки каталізаторів: Дюрабед, Супер (Д, екстра Д), CBZ, Октакет-11, Резідкет і ін.

Світове виробництво каталізаторів каталітичного крекінгу в наш час становить блищьно 400 тис. тонн на рік. За обсягом виробництва найбільш великими каталізаторними фабриками володіють фірми «Грейс Девісон» (США, Німеччина - 43%), «Енгельгард» (США, Нідерланди - 27%) і «Акзо Нобель» (США, Нідерланди, Бразилія - ​​26%).

Переважну частину каталізаторів каталітичного крекінгу виробляють за традиційною технологією «зі звязуючим», використовуючи в стадії нанесення синтезованого цеоліту на поверхню носія (алюмосилікат) в’язучий компонент. Потім здійснюють стадії розпилювальної сушки, іонного обміну термохімічною обробкою, нанесення промоторів, допоміжних добавок, прокалки, компаундирування і т. д.

В останні роки було розроблено і широко впроваджується нове винятково ефективне покоління так званих *каталізаторів «без зв’язуючих»* фірми «Енгельгард» (наприклад, марки Д8Р-840). За цією технологією синтез цеоліту здійснюється безпосередньо в порах носія без використання сполучного компоненту. Характерна особливість цих каталізаторів - висока їх насипна маса (0,92 ... 0,96 г / мл), що забезпечує високу ефективну роботу циклонів, стійке і стабільне псевдозрідження, стійку регульовану швидкість циркуляції і перенесення великої кількості тепла з регенератора в реактор. Треба відзначити також наступні переваги каталізаторів фірми «Енгельгард»:

- високі активність і термопарова стабільність;

- високі механічна міцність і зносостійкість;

- більший вихід бензину (53 замість 49% у Супер Д) при більш високому октановому числі (92 проти 87) і меншому виході коксу;

- менша питома витрата (0,27 замість 0,34 кг / р).

**7.2.Механізм і хімізм каталітичного крекінгу**

З викладених вище закономірностей каталізу і аналізу фізико-хімічних властивостей каталізаторів і сировини каталітичного крекінгу можна констатувати, що:

- хімічне перетворення крекінгуючої сировини здійснюються за карбеній-йонним механізмом за допомогою хемосорбції молекул вуглеводнів до поверхні каталізатора, що складається з слабоактивної крупнопористої матриці з алюмосилікату і з активного компонента - цеоліту;

- кожен акт хемосорбції здійснюється обміном протоном між каталізатором і реактантом, причому немає принципової різниці між протонами, що відщеплюються з цеоліту або з алюмосилікату. Процес хемосорбції може початися з відриву протона на одних центрах і закінчитися з поверненням протона на інші центри каталізатора. Отже, в каталітичному хімічному процесі може мати місце міграція хемосорбованих молекул по поверхні каталізатора;

- каталітичний процес може здійснюватися за допомогою точкової або мультиплетної (особливо реакції скелетної ізомеризації) хемосорбції;

- оскільки поверхня цеолітів, що мають пори малих розмірів, недоступна для дифузії великих молекул вихідної сировини, первинні хімічні реакції, наприклад, крекінгу або деалкілування, повинні протікати переважно на поверхні матриці каталізатора.

Хімічне перетворення вуглеводнів крекінгуючої сировини, що протікають по карбеній-іонному ланцюговому механізму на поверхнях цеолітвмісних каталізаторів крекінгу, можна представити в цілому в наступній послідовності.

1. Первинні мономолекулярні реакції крекінгу і деалкілування (розпад по С-С-зв'язку) високомолекулярних молекул вихідної сировини з утворенням низькомолекулярних вуглеводнів:

а) крекінг алканів з утворенням низькомолекулярних алкана і алкена:



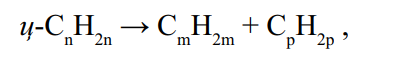
б) крекінг алкенів з утворенням низькомолекулярних алкенів:



в) деалкілування алкіл-аренів:

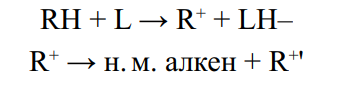


г) крекінг цикланів з утворенням алкенів:



Де n = m+p.

Первинні реакції розпаду можуть здійснюватися або термічно за радикально-ланцюговим механізмом, або каталітично на апротонних (льюїсовських) центрах алюмосилікатної матриці цеолітвмісних каталізаторів крекінгу

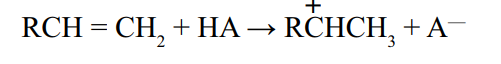




або



2. Вторинні бімолекулярні реакції на поверхні цеоліту за участю карбеній-іонів, що утворюються переважно приєднанням протона до алкенів (ініціювання ланцюга):



Різниця по реакційній здатності утворюючих карбкатіонів обумовлює можливі напрями перетворень і ступеня участі їх в подальших реакціях. Встановлено, що стабільність карбенієвих іонів зростає в ряду: СН3<+С2Н5 <+первинний <вторинний <третинний.

Третинний карбенієвий іон є найстабільнішим. Саме цим обумовлений високий вихід ізоалканів, особливо ізобутану, при каталітичному крекінгу.

Реакції розвитку ланцюга включають наступні найбільш характерні реакції карбенієвих іонів: розпад С-С-зв'язку, перенесення гідридіону (Н-перенесення), ізомеризацію, циклізацію, дециклізацію, деалкілування, алкілування, полімеризацію, поліконденсацію і ін.

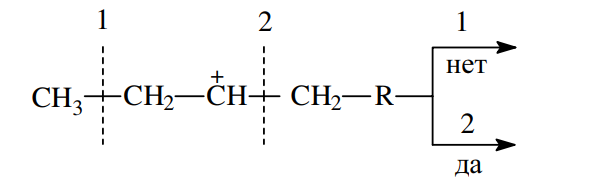
Обрив ланцюга перетворень карбенієвих іонів відбувається поверненням протона до поверхні каталізатора або відібранням електрона від центрів Льюїса.

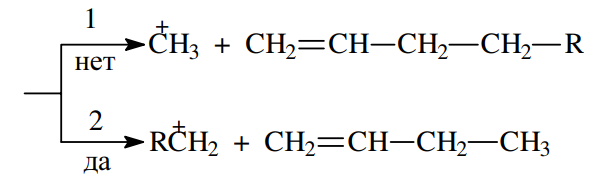
*Розпад С-С-зв'язку карбеній-іона* є однією з найбільш важливих цільових реакцій, що призводять до утворення низькомолекулярних паливних фракцій і С3-С4вуглеводнів в газах каталітичного крекінгу. Для цієї реакції застосовані наступні правила:

а) найлегше розривається С-С-зв'язок, що знаходиться в β-положенні по відношенню до атома вуглецю, який несе заряд (правило - β-розпаду);

б) в утворюючих алкенів є подвійний зв'язок у першого вуглеводневого атома;

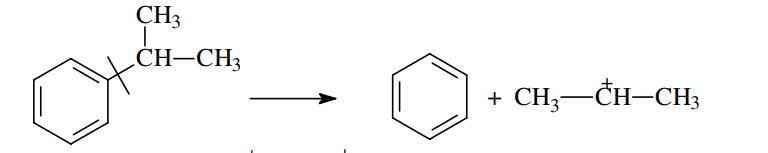
в) з декількох можливих варіантів більш ймовірний β-розпад карбеній-іона з утворенням алкена з меншою довжиною ланцюга:





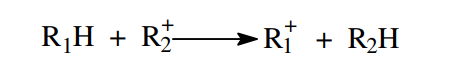
Продукт первинного β-розпаду - карбеній-йон - може знову крекінгуватись до утворення більш стабільних карбкатіонів або вуглеводнів (після віддачі протона або приєднання електрона);

г) більш вигідним для алкіленів або алкілцикланів є відрив всієї алкільної групи:



Оскільки утворення+СH3 і+С2H5 вимагає високих енергетичних витрат, ланцюговий розпад карбкатіонів переривається до утворення карбенієвих іонів з числом вуглецевих атомів 3 ... 5.

*Перенесення гідрид-іону (Н-перенесення)* можна проілюструвати наступним чином:



Встановлено, що кращі гідридні донори - циклани, поліциклічні циклани або гібридні вуглеводні, ізоалкани і навіть алкени. Енергетично більш вигідний відрив гідрид-іона від теоретичного, потім вторинного і менш вигідний від первинного вуглецевого атома. Активними акцепторами гідрид-іонів є найменш стабільні високо реакційноздатні карбеній-іони або вуглеводні, утримуючі кілька π-зв’язків, наприклад, диалкени. Саме Н-перенесення обумовлює підвищений вихід паливних фракцій і хімічну стабільність бензинів каталітичного крекінгу. При Н-переносі здійснюються наступні реакції каталітичного крекінгу:

алкен + циклан → алкан + арен,

алкен + алкан → алкан + диалкен,

алкен + алкен → арен + алкан,

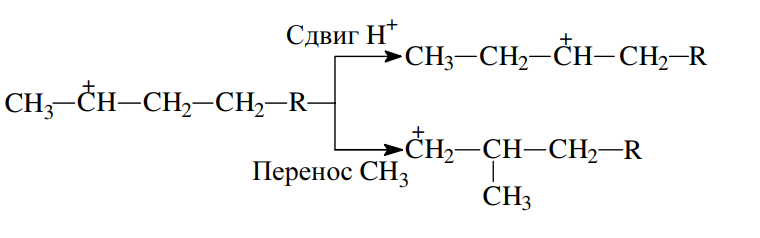
алкен + алкен → арен + водень,

арен + арен кокс + алкан + водень і т. д.

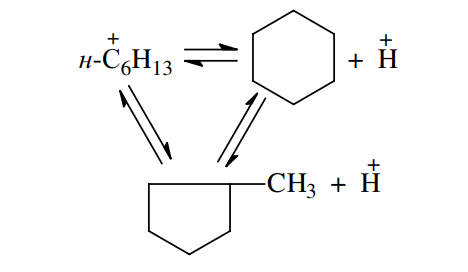
*Ізомеризація карбенієвих іонів* є поряд з розпадом важливої цільової реакції, що підвищує товарні якості продуктів каталітичного крекінгу.

У більшості випадків ізомеризація протікає швидше, ніж крекінг, і тому часто передує β-розпаду. Поєднання реакцій ізомеризації і β-розпаду обумовлює підвищений вміст в продуктах каталітичного крекінгу вуглеводнів ізобудови.

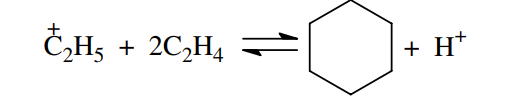
Ізомеризація карбенієвих іонів може відбуватися або шляхом передачі протона (гідридне зрушення), або метильної групи (скелетна ізомеризація) уздовж вуглеводневого ланцюга:



*Циклізація і дециклізація* як оборотні реакції за участю карбеній-іонів протікають, мабуть, через мультиплетну хемосорбцію:



або через дієновий синтез:



Циклопентани в умовах каталітичного крекінгу більш стійкі, ніж циклогексани. Циклогексани в цих умовах можуть піддаватися дегідруванню в арени за допомогою Н-перенесення.

При наявності довгих бічних ланцюгів в циклановому карбенієвому йоні можливі ізомеризація бічного ланцюга і деалкілування.

Біциклічні цикланові карбенієві іони ароматизуются більшою мірою, ніж моноциклічні.

*Алкілування і полімеризація* - реакції, протилежні крекінгу, протікають по карбеній-йонному механізму. При температурі нижче 400 ° С вони домінують над крекінгом, а при високих температурах рівновага зміщується в бік деалкілування і деполімеризації.

*Конденсація аренів*, що дає сполуки з більш високою молярною масою, аж до коксу, характерна для каталітичного крекінгу. При цьому ареновий карбеній-іон вступає в послідовні реакції приєднання. (конденсації) до ароматичних вуглеводнів і Н-перенесення.

***Коксоутворення.*** При проведенні реакцій вуглеводнів на кислотних каталізаторах утворюється вуглецевий матеріал, званий коксом, який не десорбується з поверхні каталізатора. Цей матеріал має атомне відношення водню до вуглецю від 0,3 до 1,0 і спектроскопічні характеристики, аналогічні до поліциклічних ароматичних сполук.

При крекінгу аренів кокс виходить більш збагаченим вуглецем, ніж при крекінгу парафінистої сировини. У складі коксу крекінгу сірчистої нафтової сировини завжди міститься сірка. В середньомувідношення сірки в коксі до її вмісту в сировині крекінгу близьке до одиниці.

Внаслідок екранізації активних центрів цеолітвмісних каталізаторів крекінгу коксовими відкладеннями активність каталізатора каталітичного крекінгу швидко знижується. Ця дезактивація є оборотною, такяк після окисної регенерації первісна активність практично повністю відновлюється. При цьому тепло регенерації корисно використовується для забезпечення теплового балансу в системі. Крім того, що утворюється при виведенні з сировини надлишку вуглецю водень корисний в реакціях Н-перенесення, тим самим для збільшення виходу бензину на сировину і підвищення його хімічної стабільності.

При порівнянні якості продуктів можна вказати на наступні переваги каталітичного крекінгу перед термічним крекінгом:

- каталітичний крекінг протікає більш селективно і призводить до переважного утворення С3-С4 вуглеводнівв газах, в той час як в газах термічного крекінгу переважають С1-C2 вуглеводні;

- завдяки більш інтенсивному протіканню реакцій ізомеризації (подвійних зв'язків і скелетної) і ароматизації в продуктах каталітичного крекінгу міститься значно більше алканів і алкенів ізобудови і аренів;

- в продуктах каталітичного крекінгу завдяки реакціям Н-перенесення відсутні диалкени і міститься значно менше моноалкенів;

- каталітичний крекінг дозволяє отримати бензини з вищими октановими числами і хімічною стабільністю, і великим виходом.

**7.3. Управління процесом каталітичного крекінгу.**

Результати каталітичного крекінгу визначаються в цілому такими показниками, як глибина перетворення (конверсії) сировини, вихід цільових продуктів і їх якість.

Під глибиною перетворення сировини прийнято розуміти сумарний вихід продуктів, що відрізняються від вихідної сировини фракційним складом. При крекінгу традиційної сировини – вакуумний газойль (фракція 350 ... 500 ° С) - такими продуктами є газ + бензин + дизельна фракція (легкий газойль) + кокс. Важкий газойль, що википає при тих же температурних межах, що і сировина, зазвичай приймають як неперетворену частину сировини, хоча він відрізняється від останнього за хімічним складом.

Цільовими продуктами процесу є бензин і зріджений газ. Кокс, хоча і фігурує в матеріальному балансі процесу (разом з втратами), але не виводиться з установки і повністю згорає в регенераторі, забезпечуючи тепловий баланс реакторного блоку.

Необхідні глибина конверсії сировини і якість цільових продуктів каталітичного крекінгу досягаються управлінням технологічним процесом за допомогою регулювання його оперативними параметрами.

До *нерегульованих параметрів каталітичного крекінгу* можна віднести якість сировини, якість каталізатора (наприклад, його індекс активності), тип і конструкцію реакційних апаратів, що забезпечують заданий відповідно до проекту технологічний режим і виробничість по сировині.

До *оперативних, так званих регульованих*, відносять зазвичай ті параметри, які входять в кінетичні рівняння (або математичні моделі) хіміко-технологічних процесів, тобто температура, час контакту τ і концентрація реактантів. Стосовно до розглянутого процесу каталітичного крекінгу оперативними параметрами реактора є температура в зоні крекінгу, час контакту сировини з каталізатором, кратність циркуляції каталізатора і коефіцієнт рециркуляції залишку крекінгу.

Замість часу контакту τ на практиці більш часто вживається термін «об'ємна» або «масова швидкістьподачі сировини »- відношення кількості сировини, що подається в реактор в одиниці часу, до кількості (об'єму або масі) каталізатора в реакторі. По суті, зворотна функція від об'ємної швидкості подачі сировини є час контакту, правда, фіктивна, оскільки в цих розрахунках не враховується порозність шару каталізатора, іноді і t.

*Кратність циркуляції катілазатора Кцк* - параметр, що вживається тільки до каталітичних процесів, здійснюваним з циркуляцією каталізатора між реактором і регенератором. Кцк визначається як відношення кількості каталізаторів до сировини, що подаються в реактор в одиниці часу. За кінетичною ознакою Кцк характеризує концентрацію каталізатора в реагуючій системі: чим вище Кцк, тим на більшій реакційній поверхні каталізатора здійснюється гетерогенна каталітична реакція. Слід додати, що величина Кцк впливає і на тепловий баланс реакторного блоку.

Процеси каталітичного крекінгу найчастіше проводять з рециркуляцією газойлевих фракцій з блоку ректифікації продуктів крекінгу.

На сучасних установках каталітичного крекінгу на цеолітвмісних каталізаторах крекінгу рециркуляцію важкого газойля здійснюють з метою:

- повернення каталізаторного шламу;

-регулювання теплового режиму роботи реакторного блоку;

- поліпшення якості важких фракцій (270 ... 420 ° С), що використовують в якості термогазойль - сировини для виробництва технічного вуглецю. Каталізаторний шлам разом з частиною важкого газойля рекомендується повертати на крекінг не разом з сировиною, а по окремій лінії в верхню частину реактора або зони десорбції, так як поліциклічні вуглеводні з важким газойлем різко знижують активність цеолітвмісних каталізаторів крекінгу. Є навіть різновиди каталітичного крекінгу ( «двоступеневий крекінг»), в яких крекінг рециркуляту проводиться в окремому реакторі.

Тиск в системі реактор - регенератор підтримується практично постійним для даного типу установок. Підвищення тискудещо погіршує селективність крекінгу і призводить до зростання газо- і коксоутворення.

***Типи реакторів.*** На глибину конверсії сировини в значній степені впливає газодинамічний режим контактування сировини з каталізатором, який здійснюється в реакторах різних типів.

*У реакторах з рухомим шаром кулькового каталізатора* каталіз, масо-і теплообмін здійснюють фільтрацією прямотоком в режимі, близькому до ідеального витіснення, тобто в реакторі інтегрального типу. До недоліків реакторів цього типу слід віднести:

- каталіз проводять на поверхні крупнозернистого каталізатора, що віддаляє процес від чисто кінетичної області реагування;

- при прямотоці, на відміну від противотоку, завершальну стадію крекінгу здійснюють на поверхні закоксованого каталізатора після втрати ним первісної активності;

- великий час контакту в реакторах цього типу (обчислюється десятками хвилин) призводить до погіршення селективності крекінгу в результаті інтенсивного протікання вторинних реакцій.

*У реакторах з псевдозрідженим (киплячим) шаром мікросферичного каталізатора* каталіз, тепло- і масообмін здійснюють при ідеальному перемішуванні реактантів з каталізатором в режимі, характерному для безградієнтних реакторів (тобто диференціального типу). Як найбільш значні переваги реакторів цього типу слід відзначити:

- високу питому продуктивність;

- легкість транспортування мікросферичних каталізаторів і регулювання технологічного режиму;

- здійснення процесу в області, близькій до чисто кінетичної;

- відсутність байпасних ділянок і градієнта t в киплячому шарі та деякі інші.

З недоліків реакторів з киплячим шаром можна вказати наступні:

- нерівномірність часу перебування сировини в зоні реакції, в результаті деяка частина сировини піддається надмірному крекінгуванню до газу і коксу, а інша частина - легкому крекінгу;

- середній фіктивний час контакту хоча і менший, ніж в реакторах з рухомим шаром кулькового каталізатора, але недостатньо малий (3 ... 15 хв), щоб забезпечити максимально високу селективність крекінгу.

Реактори каталітичного крекінгу перерахованих вище 2 типів в останні роки поступово витісняються більш досконалими типами - прямострумними реакторами з висхідним потоком газокаталізаторної суміші (ліфт-реактор). За газодинамічними характеристиками цей реактор наближається до реакторів ідеального витіснення (тобто інтегрального типу), більш ефективним у порівнянні з реакторами з псевдозрідженим шаром каталізатора. При цьому час контакту сировини з цеолітвмісним каталізатором крекінгу завдяки високій активності каталізатора знижується в ліфт-реакторі приблизно на 2 порядки (до 2 ... 6 с). Висока термостабільність сучасних каталізаторів (рідкоземельних обмінних форм цеолітів або бесцеолітних ультрастабільних і ін.) дозволяє проводити реакції крекінгу при підвищених t і виключно малому часі контакту, тобто здійснити високоінтенсивний ( «швидкісний») жорсткий крекінг (подібно процесам піролізу).

Додаткове поліпшення вихідних показників крекінгу (тобто глибини конверсії і якості продуктів) на сучасних зарубіжних установках каталітичного крекінгу досягають:

- застосуванням сучасних високоякісних каталізаторів;

- переходом на ліфт-реактори без форсованого псевдозрідженого шару, але закінчуються розділовими циклонами;

- переходом на многоточне введення сировини в ліфт-реактор і ін.

*Регенератори* призначені для безперервної регенерації закоксованого каталізатора шляхом випалу коксу киснем повітря при t 650 ... 750 ° С. На установках з рухомим шаром каталізатора регенерацію кулькового каталізатора проводять в багатосекційному апараті, обладнаному для зняття надлишку тепла водяними змієвиками, з'єднаними з котломутілізатором.

*Регенерацію* закоксованого каталізатора на установках з мікросферичним каталізатором здійснюють в апаратах з псевдозрідженим шаром.

При випалі коксу виділяється велика кількість тепла (25 000 ... 31 500 кДж / моль, тобто 6000 ... 7500 ккал / кг коксу). Вуглець коксу згорає до СО і СО2, причому їх співвідношення залежить від хімічного складу каталізатора і реакційної здатності коксу. При значній концентрації СО можливе виникнення його неконтрольованого догорання над шаром каталізатора, що призводить до прогару обладнання. Введенням до складу каталізатора невеликих добавок промоторів окислення усувають утворенням СО. При цьому зростає екзотермічність горіння коксу. Тепло, що виділяється при регенерації, частково виводять газами регенерації, а більшу частину витрачають на розігрів гранул каталізатора.

При регенерації в псевдозрідженому шарі каталізатора практично усувається можливість локальних перегрівів, що дозволяє проводити регенерацію при більш високій t, тим самим ввести в реактор понад високопотенційне тепло і при необхідності скоротити кратність рециркуляції каталізатора.

На установках каталітичного крекінгу сировини з високою коксівністю регенерацію каталізатора здійснюють в двоступеневих регенераторах, забезпечених холодильником для зняття надлишкового тепла. Це дозволяє роздільно регулювати температурний режим як в регенераторі, так і в реакторі.

***Вплив оперативних параметрів на матеріальний баланс і якість продуктів крекінгу*.** Варіювання оперативних параметрів каталітичного крекінгу (температура t, час контакту τ і кратність циркуляції каталізатора Кцк) досить помітно впливає на вихідні показники процесу - матеріальний баланс і якість продуктів. Цей вплив доцільно розглядати перш за все з точки зору виходу і якості цільових продуктів - бензину і зріджених газів.

Найбільш легко регульованим і значущим параметром каталітичного крекінгу є температура. З підвищенням t, швидкості всіх реакцій крекінгу зростають пропорційно енергії активації їх за законом Арреніуса, тобто температурним коефіцієнтом реакцій. Слід ще зазначити, що в процесі крекінгу одночасно з каталітичними реакціями може мати місце протікання і небажаних термічних реакцій (енергія активації яких вища, ніж для каталітичних реакцій).

В процесі каталітичного крекінгу можливість для варіювання часу контакту (або те ж саме, що об'ємної (масової) швидкості подачі сировини) обмежена вузькими межами через необхідність підтримки заданої продуктивності по сировині і необхідної глибини конверсії.

Зниження (або збільшення) τ можна компенсувати відповідно підвищенням (або зниженням) t крекінгу, як це часто застосовується в деяких хіміко-технологічних процесах, але в тих, в яких протікає одна проста хімічна реакція.

У разі складного багатостадійного процесу каталітичного крекінгу через те, що енергія активації окремих первинних і вторинних реакцій крекінгу різниться досить суттєво, ідентичною компенсацією антібатного впливу τ і t на вихід і якість продуктів не може бути досягнуто, за винятком глибини конверсії сировини. Кцк надає на конверсію сировини і вихід продуктів вплив, приблизно аналогічний впливу τ: з ростом Кцк підвищується глибина конверсії приблизно так само, як при збільшенні τ. Виняток становить вихід коксу на сировину, який зростає пропорційно Кцк, але при цьому питомий вміст коксу на каталізаторі дещо знижується і відповідно зростає середня активність каталізатора.

З вищевикладеного випливає, що при варіюванні оперативними параметрами процесу каталітичного крекінгу вихідні показники будуть змінюватися по складним і часто екстремальних залежностям. Це обумовлює необхідність оптимізації технологічних параметрів з метою досягнення максимального виходу цільових продуктів високої якості.

**7.4. Технологія каталітичного крекінгу.**

***Підготовка (облагороджування) сировини каталітичного крекінгу****.* З метою зниження вмісту металів і коксогенних компонентів в сировині до такої міри, щоб її послідовна каталітична переробка була б більш економічна, тобто при помірних габаритах регенератора і без надмірної витрати дорогого каталізатора, здійснюється його підготовка.

З процесів облагородження сировини каталітичного крекінгу в наш час широко застосовується каталітична гідроочистка переважно вакуумного газойля і більш важкої сировини з обмеженим вмістом металів.

Необхідно відзначити наступні переваги комбінування каталітичної переробки з попередньою гідроочисткою сировини каталітичного крекінгу:

- істотно знижується вміст сірчистих і азотистих сполук у всіх рідких продуктах каталітичного крекінгу і вміст оксидів сірки в газах регенерації, в результаті відпадає необхідність в їх облагороджуванні і знижуються викиди шкідливих газів в атмосферу;

- поліциклічні арени і смоли сировини при гідроочистці піддаються частковому гідрокрекінгу з утворенням алкіларенових вуглеводнів з меншим числом кілець, в результаті знижується коксоутворення;

- істотно знижується вміст металів в гідроочистці сировини, що знижує витрату каталізаторів;

- при каталітичному крекінгу гідроочистки сировини збільшується вихід цільових (більш високої якості) продуктів і знижується вихід газойлів і коксу.

До недоліків комбінованої переробки слід віднести збільшення капітальних і експлуатаційних витрат і можливість переробки сировини з обмеженим вмістом металів.

До некаталітичних процесів підготовки сировини до каталітичного крекінгу (а також гідрокрекінгу) не пред'явлено обмеження до вмісту металів, що дозволяє значно розширити ресурси сировини за рахунок залучення залишкових видів сировини. Але вони характеризуються підвищеними капітальними і експлуатаційними витратами, через що стримується їх широке застосування в сучасній нафтопереробці.

З впроваджених в промисловому масштабі в нафтопереробці методів некалітиичної підготовки остаточних видів сировини слід відзначити процеси сольвентної і термоадсорбційної деасфальтизації і деметалізації.

*Сольвентна деасфальтизація* з використанням в якості розчинників пропану, бутану, пентану або легкого бензину (С5-С6) заснована на технології, подібній пропановій деасфальтизації гудронів, що застосовується в виробництві мастил. У цих процесах поряд з деасфальтизацією та знесмолюванням досягаються одночасно деметалізація, а також часткове знесірчення і деазотування важкого нафтового залишку, що істотно полегшує послідовну їх каталітичну переробку. Як досконаліші і рентабельні можна відзначити процеси «РОЗЕ» фірми «Керр-Макте» і «Демекс» фірми «ЮОП», що проводяться при надкритичних t і тиску, що значно знижує їх енергоємність.

У процесах термоадсорбційної деасфальтизації і деметалізації облагороджування важкого нафтового залишку досягається за рахунок часткових термодеструктивних перетворень вуглеводнів і гетероорганічних сполук сировини і послідовній адсорбції смол, що утворилися, асфальтенів і карбоїдів, а також металів, сірчистих і азотистих сполук на поверхні дешевих адсорбентів. На відміну від сольвентної деасфальтизації, в процесах термоадсорбційноїдеасфальтизації і деметалізації облагороджування важкого нафтового залишку не утворюється такого важкоутилізуючого продукту, як асфальт.

З впроваджених в нафтопереробці промислових процесів термоадсорбційноїдеасфальтизації і деметалізації облагороджування важкого нафтового залишкуслід зазначити установку процесу термоадсорбційного облагороджування важкої сировини каталітичного крекінгу, а з рекомендованих до впровадження - процеси 3D фірми Барко, адсорбційно-контактну очистку ВНИИНП.

Термоадсорбційне облагороджування важкої сировини каталітичного крекінгу - процес термоадсорбційноїдеасфальтизації і деметалізації облагороджування важкого нафтового залишкуз високою коксівністю і вмістом металів, розроблений в США і запущений в 1983 р в експлуатаційній потужності біля 2,5 млн т / рік. Процес здійснюється на установці, аналогічної установці каталітичного крекінгу з ліфт-реактором.

Реакторний блок установки термоадсорбційного облагороджування важкої сировини каталітичного крекінгу складається:

1) з ліфт-реактора з бункером-відстійником, де при t 480 ... 590 ° С і дуже короткому часі контакту асфальтени і гетероорганічні з’єднання частково крекінгуючої сировини сорбуються на спеціальному широкопористому мікросферичному адсорбенті (арткат) з малими питомою поверхнею і каталітичною активністю;

2) регенератора, в якому випалюється кокс, що відкладається на адсорбенті. В процесі термоадсорбційного облагороджування важкої сировини каталітичного крекінгу видалення металів досягає понад 95%, а сірки і азоту - 50 ... 85%, при цьому реакції крекінгу протікають в мінімальній степені (адсорбент не володіє крекінгуючою активністю). Приблизний вихід (в% ) продуктів процесу термоадсорбційого облагороджування важкої сировини каталітичного крекінгу при термоадсорбційній деасфальтизації і деметалізацції гудрона становить: гази С3-С4 - 3 ... 8; нафта - 13 ... 17; легкий газойль - 13 ... 17; важкий газойль - 53 ... 56 і кокс - 7 ... 11% маси. Суміш лекого і важкого газойля з незначнимвмістом металів є якісною сировиною каталітичного крекінгу, де вихід бензину досягає більш 42% маси.

Цільовим призначенням *процесу 3D* (*дискримінаційної деструктивної дистиляції*) є підготовка нафтових залишків (важких нафт, мазутів, гудронів, бітумінозних нафт) для послідовної каталітичної переробки шляхом жорсткого термоадсорбційного крекінгу в реакційній системі з ультракоротким часом контакту (частки секунди) циркулюючого адсорбенту (контакту) з нагрітою диспергованою сировиною. На відміну від процесу термоадсорбційного облагороджування важкої сировини каталітичного крекінгу в процесі 3D замість ліфт-реактора використовується реактор нового покоління, в якому здійснюється виключно малий час контакту сировини з адсорбентом на короткій горизонтальній ділянці труби на вході в сепаратор циклонного типу. Експлуатаційні випробування демонстраційної установки показали, що вихід і якфсть продуктів 3D вища, ніж у процесу термоадсорбційного облагороджування важкої сировини каталітичного крекінгу.

*Процес адсорбційно-контактного очищення* розроблявся в 1980-1990-х рр. і призначений для глибокого очищення нафтових залишків від небажаних домішок; за апаратурним оформлення реакційної системи (ліфт-реакторного типу) аналогічний процесу термоадсорбційного облагороджування важкої сировини каталітичного крекінгу. У якості адсорбенту використовується природний дрібнозернистий каолін (Аl2О3 · 2SiO2 · 2Н2О). Типовий режим процесу: масова швидкість подачі сировини - 20 г-1; час контактування - 0,5 с; температура в реакторі - 520 ° С. У результаті очищення мазуту відбувається видалення важких металів на 95 ... 98%, сірки - на 35 ... 45, азоту - на 50 ... 60, а коксованість знижується на 75 ... 80% маси. Процес адсорбційно-контактної очистки характеризується низькими виходами газу і бензину (5 ... 6 і 6 ... 8% маси відповідно) і високими виходами газойлевої фракції (близько 80% маси). Вихід коксу складає 125% від коксованості сировини по Кондрадсону. Важкий газойль і широка газойлева фракція єякісною сировиною каталітичного крекінгу після попередньої гідроочистки. Застосовуваний в процесі адсорбент дозволяє повністю вилучити викиди оксидів сірки з газами регенерації.

***Технологічна схема установки каталітичного крекінгу з прямоточним ліфт-реактором.*** Промислові установки каталітичного крекінгу мають однотипну схему з фракціонування продуктів крекінгу і відрізняються в основному конструктивним оформленням і принципом реакційного блоку. У вітчизняній нафтопереробці експлуатуються установки різних поколінь: типу 43-102 з циркулюючим кульковим каталізатором; типу 43-103, 1А / 1М і ГК-3 - з киплячим шаром мікросферичного каталізатора і типу Г-43-107 з ліфт-реактором. Основний розвиток в перспективі отримають комбінаційні установки КК Г-43-107 і їх модифікації. До їх складу крім власне установки каталітичного крекінгу входять блок гідроочистки сировини продуктивністю 2 млн т/рік і блок газофракціювання, стабілізації бензину і виробництва метилтретбутилового ефіру.

Технологічна схема секцій крекінгу і ректифікаційної установки Г-43-107 представлена ​​на рис. 7.1. Гідроочищену сировину після підігріву в теплообміннику і печі П змішують з рециркулятом і водяною парою, і вводять в вузол змішування прямоточного ліфт-реактора Р-1. Контактуючи з регенерованим гарячим цеолітвмісним каталізатором крекінгу, сировина випаровується, піддається каталізу в ліфт-реакторі і далі надходить в зону форсованого киплячого шару Р-1. Продукти реакції відокремлюють від каталізаторного пилу в двоступеневих циклонах і направляють в нижню частину ректифікаційної колони К-1 на поділ.

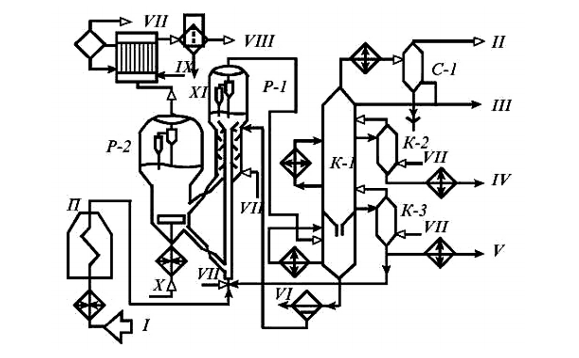


Рис. 7.1. Принципова технологічна схема установки каталітичного крекінгу Г-43-107:I – гідроочистка сировини; II - гази на абсорбційно-газофракціонуючій установці; III - нестабільний бензин на стабілізацію; IV – легкий газойль; V – важкий газойль; VI - декантат; VII – вакуумна перегонка; VIII - димові гази; IX- вода; X - повітря; XI - каталізаторний пил.

Закоксований каталізатор з відпарної зони Р-1 по похилому каталізаторопроводу подають в зону киплячого шару регенератора Р-2, де здійснюють випал коксу в режимі повного окислення оксиду вуглецю в діоксид. Регенерований каталізатор по нижньому похилому каталізаторопроводу далі надходить у вузол змішування ліфт-реактора. Повітря на регенерацію нагнітають повітродувкою. При необхідності його можна нагрівати в топці під тиск. Димові гази через внутрішні двоступеневі циклони направляють на утилізацію теплоти (на електрофільтри і котел-утилізатор).

В К-1 для регулювання температурного режиму передбачені гостре зрошення і проміжні (у середній і нижній частинах) циркуляційне зрошення. Відбір легкого і важкого газойля здійснюють через відпарні колони К-2 і К-3. Нижня частина колони є відстійником (скрубером) каталізаторного шламу, який повертають в відпарну зону Р-1.

Частину важкого газойля подають в вузол змішування ліфт-реактора як рециркулят. З верху колони виводять суміш парів бензину, води і газів крекінгу, яку після охолодження і конденсації поділяють в газосепараторі С-1 на газ, нестабільний бензин, що направляються в блок газофракціювання і стабілізації бензину. Водний конденсат після очищення від сірчистих сполук виводять з установки.

***Сучасні і перспективні процеси каталітичного крекінгу з двоступінчастим регенератором*.** У США, Японії, Китаї, Індонезії, Південній Кореї і країнах Західної Європи широкого поширення набули установки каталітичного крекінгу ліфт-реакторного типу ККЛР (III покоління) з двоступінчастим регенератором для переробки залишкових видів сировини. На цих установках продуктивністю від 2 до 4 млн т / рік переробляють переважно суміші прямогонних газойлів з мазутом або гідроочищенних мазутом, рідше з гудроном після деметалізації і деасфальтизації або без підготовки з коксівністю до 8 ... 10% і вмістом суми ванадію і нікелю до 66 мг/кг. Загальною характерною особливістю цих процесів є наявність в регенераторах холодильників (комбусторів) каталізатора для зняття надлишкового тепла регенерації. Відрізняються вони один від одного (рис. 7.2) перш за все розташуванням ступенів регенерації (нижнім - мал. 7.2б, або верхнім - мал. 7.2а - розташуванням першого ступеня), а також способом відводу димових газів регенерації (з кожної рис. 7.2б або з останньої - рис. 7.2а ступенів). Відмітна особливість реакторного блоку процесу Ейч-Оу-Сі (фірма Келлог) – співвісне розташування реактора і регенератора із зовнішнім монтажем ліфт-реактора (на рисунку не показано).

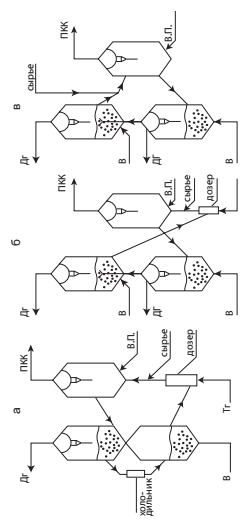


Рис. 7.2. Принципова схема реакторного блоку установки КК з двоступінчастим регенератором: а – RCC, б – R-2-R, а – ККМС.

На установках, на яких утилізують залишкові види сировини, на відміну від переробних вакуумних та глибоковакуумних газойлів, попередній підігрів сировини в порівнянні знижений на 30 ° С, t в реакторі і регенераторі підвищені приблизно на 10 і 25 °С відповідно, використовується допал СО, іноді збагачення повітря киснем, пасивація, впорскування водяної пари на розпил сировини і більш ефективні форсунки. З переходом на переробку залишкових видів сировини істотно підвищилася концентрація металів на рівноважних каталізаторах, що призвело до підвищення витрат каталізаторів (від 0,5 до 4 кг / м3).

У процесах RCC, R-2-R і НОС досягається вихід ≈ 55 ... 65% об. бензину (початок кипіння - 220 ° С) і 22 ... 28% об. ΣС3-С4 (таблиця 7.1).

Таблиця 7.1 **- Якість сировини і виходи продуктів ККЛР**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Параметр | RCC, мазут | R-2-R, мазут | НОС, мазут |
| Коксованість по Кондрасону | — | 6,0 | 5,9 |
| З’єднання металів (Ni+V), г/т | 44,0 | 22,0 | 29,3 |
| Вихід:  сухий газ + Н2S, % маси  С3 – С4 , % об.  бензин з к.к. 221 ° С,% об.  Легк.газойль з к.к. 343 ° С,% об.  Важк.газойль> 343 ° С,% об.  кокс, % маси | 3,3  25,2  57,8  15,0  8,4  8,4 | 4,7  28,4  60,9  12,1  5,7  7,5 | 3,4  23,5  65,3  14,5  4,0  8,7 |

У 1991 р фірма Барко (США) запропонувала технологію нового (4-го покоління) процесу каталітичного крекінгу з ультракоротким часом контакту, так званий мілісекундний крекінг – каталітичний мілісекундний крекінг (мал. 7.2В). Початково нагріту і дисперговану сировину вводять перпендикулярно низхідному з регенератора потоку каталізатора; крекінг здійснюють на горизонтальному патрубку невеликої довжини; далі продукти реакції і каталізатор подають в сепаратор з циклонами для швидкого поділу. Катадізатор після відпарки водяною парою направляють в регенератор з киплячим шаром (одно- або двоступеневий, в залежності від коксованості сировини). Малий час контакту (менше 0,1 с) дозволяє значно зменшити частку небажаних вторинних реакцій. В результаті зростає вихід бензину і ΣC3 - C4 і знижується вихід газойльових фракцій (табл. 7.2). Капітальні витрати на монтаж реактора каталітичного мілісекундного крекінгу приблизно на 20 ... 30% менші, зважаючи на невеликі розміри і малу висоту у порівнянні з ліфт-реакторами. У 2003 р за ліцензією фірми ЮОП була побудована і введена в експлуатацію установка каталітичного мілісекундного крекінгу на Мозирському нафтопереробному заводі в Білорусі.

*Таблиця 7.2*

Режим і матеріальний баланс установки каталітичногj мілісекундного крекінгу Мозирського нафтопереробного заводу (сировина гідроочищення вакуумних газойлів (350 ... 500 ° С) західно-сибірської нафти, коксованість - 6,5%)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **R** Каталізатор DA-250 | I | II |
| t, ° С  сировини  в реакторі  в регенераторі | 274  510  695 | 243  527  704 |
| Кцк | 6,9 | 8,3 |
| Вихід,% маси:  С2  С3  С4  С5 + бензин  ЛКГ  ВКГ  кокс | 2,81  5,15  8,95  43,54  25,26  9,40  4,89 | 3,19  6,07  10,44  47,90  19,18  7,63  5,60 |

**7.5. Теоретичні та технологічні основи процесів алкілування ізобутану алкенами.**

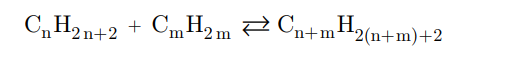
Зріджений газ каталітичного крекінгу складається переважно з С3-С4вуглеводнів, що представляють собою суміш алкенів і алканів як нормальної, так і ізобудови. Вихід їх в залежності від режиму крекінгу, якість сировини і каталізатора становить 12 ... 25% маси.

Найбільш ефективний напрямок використання великотоннажних ресурсів цих газів - синтез високооктанових компонентів бензинів. В результаті досягається подальше поглиблення переробки нафтової сировини, збільшення ресурсів бензинів і, що не менш важливо, підвищення якості товарних авіа- і автобензинів за рахунок виробництва алкелату і ефірів. Алкени, особливо менш дефіцитний пропілен, широко використовуються нині як цінна сировина для нафтохімічного синтезу, зокрема для виробництва поліпропілену, ізопропілбензолу і інших нафтохімічних продуктів.

Використання алкілату як високооктанового ізокомпонента дозволяє випускати товарні авіа- і автобензини не тільки з високою детонаційною стійкістю, але і з меншим вмістом в них аренів.

В останні роки на базі газів каталітичного крекінгу розпочато широке впровадження в нафтопереробці нового перспективного каталітичного процесу синтезу метилтретбутилового ефіру з ізобутилену і метанолу - ціннішого і ефективного у порівнянні з алкілатом октанозбільшуючого компонента автобензину, особливо їх головних фракцій.

Алкілування ізоалканів алкенами в загальному вигляді описується рівнянням

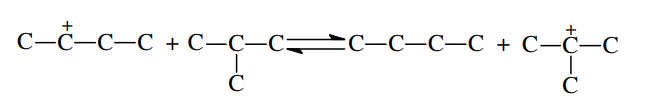


Реакції синтезу високомолекулярних вуглеводнів алкілуванням є зворотними по відношенню до крекінгу алканів і тому мають подібні механізми реагування і відносяться до одного класу каталізу - кислотного. Реакції алкілування протікають з виділенням 85 ... 90 кДж / моль (20 ... 22 ккал / моль) тепла в залежності від виду алкена і утворюючого ізоалкана, тому термодинамічно кращі низькі температури, причому вже при 100 ° С і нижче реакцію можна вважати практично незворотною. Саме в таких умовах здійснюють промислові процеси каталітичного алкілування. З алканів до алкілування здатні тільки ізоалкани, бо мають третинний атом вуглецю. Алкени можуть бути різні (навіть етилен), але найчастіше застосовують бутилен, алкілуючий ізобутан з утворенням ізооктану. Алкілування протікає, як і каталітичний крекінг, по карбеній-іонному ланцюговому механізму. Розглянемо механізм процесу на прикладі реакції ізобутана з бутеном-2.

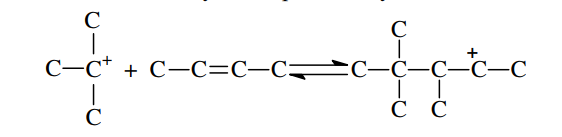
1. Першою стадією процесу (виникнення ланцюга) є протонування алкена:



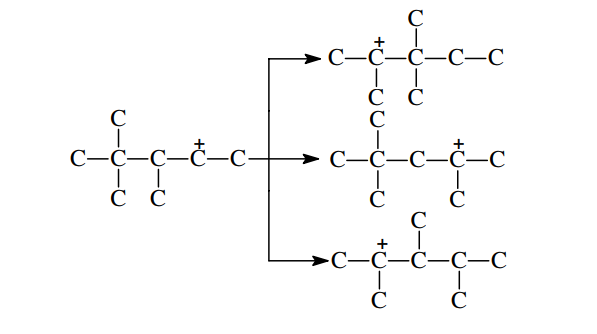
2. При високому співвідношенні ізобутан:бутен бутильний карбеній-іон реагує в основному з ізобутаном з утворенням третинного карбеній-іона:



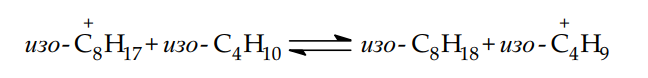
3. Утворений по реакції 2 третинний бутильний карбенієвий іон вступає в реакцію з бутеном:



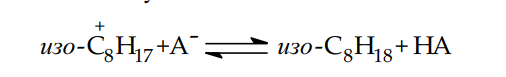
4. Далі вторинний октильний карбкатіон ізомеризується в більш стійкий третинний:



5. Ізомеризовані октильні карбкатіони в результаті обміну протона з ізоалканом утворюють цільовий продукт процесу - 2,2,4-,2,3,3- і 2,3,4-триметилпентану:



6. Обрив ланцюга відбувається при передачі протона від карбкатіона до аніону кислоти:



Поряд з основними реакціями, в процесі протікають і побічні реакції, що призводять до утворення продуктів більш легких або більш важких, ніж цільовий продукт, або до втрати активності та збільшення витрати каталізаторів. До таких відносять реакції деструктивного алкілування, самоалкілування ізобутану, алкілування за участю С3 і С5 алканів і алкенів, полімеризацію алкенів, сульфування алкенів з утворенням складних ефірів, кислого шламу і ін.

***Каталізатори.*** З усіх можливих кислотних каталізаторів в промислових процесах алкілування застосування отримали тільки сірчана і фтористоводнева кислоти:

Найбільш важливим для рідкофазного каталізу показником кислот є розчинність в них ізобутану і алкенів. Розчинність ізобутана в H2SO4 невелика і приблизно в 30 разів нижча, ніж в HF. Алкени в цих кислотах розчиняються досить добре і швидко. У зв'язку з цим концентрація ізобутана на поверхні розділу фаз (емульсії типу вуглеводня в кислоті) набагато менша концентрації алкенів, що обумовлює велику ймовірність протікання реакцій полімеризації алкенів. Ця обставина, а також високі значення щільності, в'язкості і поверхневого натягу кислот, особливо H2SO4, обумовлює протікання реакцій алкілування в дифузійній області з лімітуючою стадією масопереносу реактанту до поверхні розділу фаз. Для прискорення реакцій необхідно інтенсифікувати процеси перемішування і диспергування реакційної маси з метою збільшення поверхні розділу кислотної і вуглеводневої фаз.

За сукупністю каталітичних властивостей HF краща, ніж H2SO4. Процеси фтористоводного алкілування характеризуються наступними основними перевагами у порівнянні з сірчанокислотним:

- значно менший вихід побічних продуктів, отже, більш висока селективність;

- вищі вихід і якість алкілату;

- значно менша витрата кислоти (0,7 кг замість 100 ... 160 кг H2SO4 на 1 т алкілата);

- можливість проведення процесу при більш високих температурах (25 ... 40 ° С замість 7 ... 10 ° С при сірчанокислотному) зі звичайним водяним охолодженням;

- можливість застосування простих реакторних пристроїв без рухомих частин, обумовлена ​​підвищеною взаємною розчинністю ізобутану і HF;

- невелика металоємність реактора (в 10 ... 15 разів менше, ніж у сірчанокислого контактора, і в 25 ... 35 разів менше, ніж у каскадного реактора);

- легка регенерація каталізатора, що є однією з причин меншої його витрати, і ін.

Однак велика леткість і висока токсичність HF обмежують її більш широке застосування в процесах алкілування. У вітчизняній нафтопереробці застосовуються тільки процеси сірчанокислого алкілування. На нафтопереробних заводах США біля половини від сумарної потужності установок доводиться на частку фтористоводного алкілування.

***Сировина.*** Алкілуванню в нафтопереробці найчастіше піддають ізобутан і значно рідше ізопентан (останній є цінним компонентом авто бензину). Істотний вплив на показники процесу надає склад алкенів. Етилен практично не алкілує ізобутан, але сульфатується і полімеризується. Пропілен легко вступає в реакцію з ізобутаном, але октанове число менше, ніж при алкілуванні бутиленів ( табл. 7.3). Вищі алкени (С5 і вище) більш схильні до реакцій деструктивного алкілування з утворенням низькомолекулярних і низькооктанових продуктів.

Як видно з табл. 7.3, оптимальною сировиною для С-алкілування ізобутана є бутилени. Внафтопереробці в якості алкенової сировини зазвичай використовують бутан-бутиленову фракцію в суміші з пропан-пропіленовою з вмістом пропілену менше 50% від суми алкенів.

Алкани С3-С5 в реакцію алкілування не вступають і є інертними домішками.

Дієни, що містяться в сировині, утворюють складні продукти взаємодії з сірчаною кислотою і залишаються в кімнатній фазі, розбавляючи кислоту, що збільшує його витрати. Тому дієнові вуглеводні не повинні міститися в сировині. До сировини алкілування пред'явлено також підвищені вимоги до вмісту вологи і сірчистих сполук. Якщо сировина каталітичного крекінгу не піддавалася попередній гідроочистці, то бутан-бутиленову фракцію крекінгу зазвичай очищають лугом або в процесах типу «Мерокс» від сірчистих сполук.

Таблиця 7.3 - **Залежність показників процесу сірчанокислотного алкілування ізобутану від складу алкенів**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Показник** | **Сировина** | | |
| **Пропілен** | **Бутилен** | **Амілен** |
| Об'ємний вихід алкілату,%на алкен | 175…187 | 170…172 | 155…160 |
| Об'ємна витрата ізобутану,% на алкен | 127…135 | 111…117 | 96…114 |
| Питома витрата к-ти на алкілат,кг / м3 | 216…240 | 48…72 | 120 |
| Октанове чило алкілату:  моторний метод  дослідницький метод | 88…90  89…91 | 92…94  94…96 | 91  92…93 |

***Основи управління процесом сірчанокислотного алкілування*.** Важливими оперативними параметрами, що впливають на матеріальний баланс і якість продуктів алкілування, є тиск, температура, об'ємна швидкість сировини, концентрація кислоти, співвідношення ізобутан: алкен, кислота: сировина і інтенсивність перемішування сировини з каталізатором.

*Тиск.* При сірчанокислотному рідкофазному алкілуванні зміна тиску не робить істотного впливу на процес. Тиск має ненабагато перевищувати пружність парів вуглеводнів сировини при температурі каталізу. Зазвичай в реакторах з внутрішньою системою охолодження при алкілуванні ізобутану бутиленами підтримують тиск 0,35 ... 0,42 МПа. Якщо сировина містить пропан-пропіленову фракцію, то тиск в реакторі кілька підвищують.

*Температура*. При підвищенні температури знижується в'язкість кислоти і вуглеводнів,і створюються більш сприятливі умови для їх перемішування і диспергування. Це обумовлює велику швидкість сорбції вуглеводнів кислотою і, отже, більшу швидкість всіх протікаючих реакцій. При цьому знижуються витрати енергії на перемішування сировини і каталізатора, що покращує економічні показники процесу. Однак підвищення температури вище 15 ° С інтенсифікує побічні реакції в більшій мірі, ніж цільові. При цьому збільшується вміст алканів, знижується вибірковість реакцій, зростає витрата кислоти і погіршується якість алкілату (мал. 7.3).

|  |
| --- |
| Октанове число |

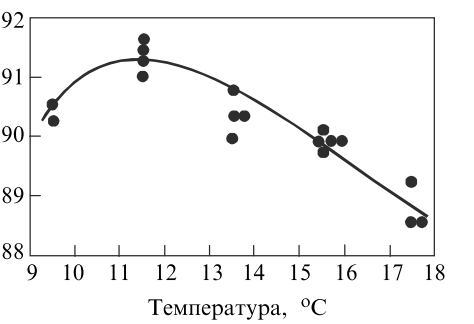


Рис. 7.3. Вплив t на октанові числа алкіл ату

Зниження температури в певних межах сприятливо впливає на селективність реакцій, вихід і якість алкилату. Лімітуючим фактором при зниженні теператури реакції є надмірне підвищення в'язкості кислоти, що ускладнює створення емульсій з високою поверхнею розділу фаз.

На практиці оптимальний інтервал t = 5 ... 13 ° С.

Співвідношення ізобутан: алкен є одним з найважливіших параметрів алкілування. Надлишок ізобутана інтенсифікує цільову і подавляє побічну реакції алкілування. Нижче показаний вплив відношення ізобутана до бутиленів на вихідні показники сірчанокислотного алкілування.

Співвідношення ізобутан : алкен 7:1 5:1 3:1

Вихід алкілату (початок кипіння – 177 ° С), % об. 163 160 156

Октанове число алкілату ( по моторному методу) 93,5 92,5 91,5

Надмірне підвищення цього співвідношення збільшує капітальні і експлуатаційні витрати, тому підтримувати його вище 10:1 нерентабельно.

*Концентрація кислоти.* Для алкілування бутан-бутиленових вуглеводнів зазвичай використовують сірчану кислоту, що містить від 88 до 98% моногідрату. Зниження її концентрації в процесі роботи відбувається за рахунок накопичення високомолекулярних полімерних сполукі води, що потрапляє в систему разом з сировиною. Якщо концентрація кислоти стає нижче 88%, посилюються побічні реакції, що призводять до погіршення якості алкілату.

Крива залежності октанового числа по моторному методу дебутанізованого алкілбензину, отриманого з фракції С4, від концентрації H2SO4 має чітко виражений максимум при концентрації 95 ... 96%. Розведення H2SO4 водою знижує активність каталізатора. У зв'язку з цим рекомендується ретельно осушувати сировину і циркулюючі в системі вуглеводні.

*Співвідношення сірчана к-та:сировина* характеризує концентрації каталізатора і сировини в реакційній суміші. Швидкість процесу алкілування відповідно до закону діючих поверхонь повинна описуватися як функція від утворення концентрацій кислоти і вуглеводнів на кордоні розділу фаз (так званих поверхневих концентрацій). Співвідношення каталізатор: сировина повинна бути в оптимальних межах, при яких досягається максимальний вихід алкілату високої якості. Оптимальне значення цього відношення (об'ємного) становить близько 1,5.

*Об'ємна швидкість подачі сировини* виражається відношенням об’єму сировини, що подається за одиницю часу, до об’єму каталізатора в реакторі. Вплив цього параметра на результати алкілування багато в чому залежить від конструкції реактора і, оскільки процес дифузний, від ефективності його перемішуючого пристрою. Експериментально встановлено: при оптимальних значеннях інших оперативних параметрів тривалість перебування сировини в реакторі - 200 ... 1200 с, що відповідає об'ємній швидкості подачі алкенів 0,3..0,5 г-1.

***Промислові установки сірчанокислотного алкілування*.** На вітчизняних установках застосовуються реактори двох типів, що відрізняються способом відведення тепла, що виділяється - охолодженням холодоагентом (аміаком або пропаном) через теплообмінну поверхню і охолодженням за рахунок випаровування надлишкового ізобутану. У першому випадку в алкілаторі-контакторі вертикального або горизонтального типу, забезпеченому потужною мішалкою, є охолоджуючі труби, в яких холодоагент випаровується, і його пари направляються в холодильну установку, де знову перетворюються в рідину.

На сучасних установках алкілування великої потужності застосовують більш ефективні реактори другого типу - горизонтальні каскадні, в яких охолодження реакційної суміші здійснюється за рахунок часткового випаровування ізобутану, що полегшує регулювання температури. Реактор являє собою порожнистий горизонтальний циліндр, розділений перегородками зазвичай на 5 секцій (каскадів) з мішалками, що забезпечують інтенсивний контакт кислоти з сировиною. Бутилен підводять окремо в кожну секцію, внаслідок чого концентрація алкену в секціях дуже мала, це дозволяє пригнітити побічні реакції. Сірчана кислота і ізобутан надходять в першу секцію, і емульсія перетікає через вертикальні перегородки з однієї секції в іншу. Передостання секція служить сепаратором, в якому кислоту відокремлюють відвуглеводнів. Через останню перегородку перетікає продукт алкілування, що надходить на фракціонування. Тепло реакції знімають частковим випаровуванням циркулюючого ізобутана і повним випаровуванням пропану, що міститься в сировині. Випаруваний газ відсмоктують компресором і після охолодження, і конденсації повертають в реакційну зону.

Застосування каскадних реакторів, які працюють за принципом «автоохолодження», спрощує і здешевлює процес, так як дозволяє відмовитися від холодоагента. Нижче наводимо порівняльні вихідні показники алкілування з двома типами реакторів.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | *Вертикальний контактор* | *Каскадний реактор* |
| Вихід легк. алкілату,% маси від сумарного алкілату (СА) | 90..93 | 93..96 |
| Питома витрата H2SO4, кг / м, СА | 200..250 | 60..100 |
| Октанове число по моторному методу легкого алкілату | 90..91 | 92..95 |

Принципова технологічна схема установки сірчанокислотного алкілування представлена на рис. 7.4

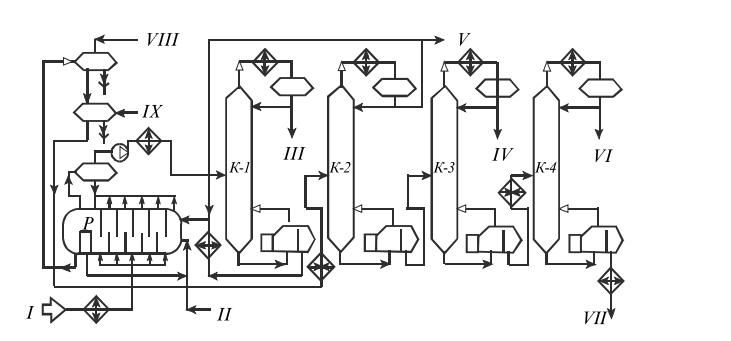


Рис. 7.4. Принципова технологічна схема установки сірчано-кислого алкілування: I - сировина; II - свіжа кислота; III - пропан; IV - бутан; V - ізобутан; VI – легкий алкілат; VII - важкий алкілат; VIII - розчин лугу; IX – вода.

Вихідну вуглеводневу суміш після очищення від сірчаних сполук і зневоднення охолоджують випаровуючимізобутаном в холодильнику і подають п'ятьма паралельними потоками в змішувальні секції реактора-алкілатора Р; в першу секцію вводять циркулюючу і свіжу сірчану кислоту і рідкий ізобутан. З відстійної секції алкілатора виводять продукти алкілування, які після нейтралізації сіллю і промивання водою направляють в К-2 для відділення циркулюючого ізобутана. При деякому надлишку в вихідній сировині передбачено його усунення з установки.

Випаруваний в реакторі ізобутан і пропан через сепаратор-рессивер компресором через холодильник подають в колону-депропанізатор К-1. Нижній продукт цієї колони - ізобутан - через кип'ятильник і теплообмінник приєднують до циркулюючого потоку ізобутану з К-2. Нижній продукт колони К-2 надходить в колону-дебутанізатор К-3, а залишок К-3 - в К-4 для перегонки сумарного алкілату. З верху цієї колони відбирають цільовий продукт - легкий алкілат, а з низу - важкий алкілат, який використовується зазвичай як компонент дизельного палива.

***Технологічний режим***

*Секція алкілування*

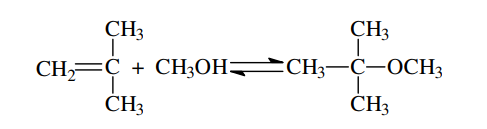
|  |  |
| --- | --- |
| ***t, °С*** | 5…15 |
| Тиск, МПа  Мольне співвідношення ізобутан: бутилен  Об'ємне співвідношення к-та: сировина  Об'ємна швидкість подачі алкенів, год-1  Концентрація H2SO4, по моногідрату | 0,6…1,0  (6…12) : 1  (1,1…1,5) : 1  0,3…0,5  88…99 |

*Секція ректифікації*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | *К-1* | *К-2* | *К-3* | *К-4* |
| Тиск, МПа | 1,6…1,7 | 0,7 | 0,4 | 0,12…0,13 |
| t, °С:  верху  низу | 40…45  85…100 | 45…50  95…100 | 45…50  130…140 | 100…110  200…220 |
| Число тарілок | 40 | 80 | 40 | 20 |

**7.6. Теоретичні та технологічні основи каталітичної етерифікації метанолу ізобутиленом.**

Призначення процесу - виробництво високооктанового кисневмісного компонента автобензину метилтретбутилового ефіру:



Цільовий продукт процесу – метилтретбутиловий ефір - має наступні властивості:

|  |  |
| --- | --- |
| Густина, ρ420 | 0,7405 |
| *t, °С:*  кипіння  замерзання | 55,2  -108,6 |
| Теплота випаровування, кДж/к | 342,3 |
| Октанове число:  дослідницький метод  моторний метод | 115…135  98…101 |

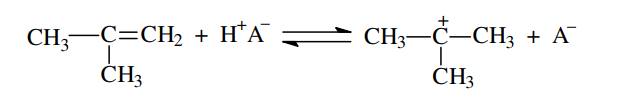
Метилтретбутиловий ефір у порівнянні з алкілатом має вище октанове число і низьку температуру кипіння, що в сукупності дозволяє підвищити октанові числа переважно головних фракцій базового бензину, тим самим і рівномірність розподілу детонаційної стійкості за його фракціями.

До товарних автобензинів метилтретбутиловий ефір додають в кількості 5...15%. Ефір-утримуючі бензини характеризуються додатково таким достоїнством, як велика повнота згоряння і менша токсичність вихлопних газів.

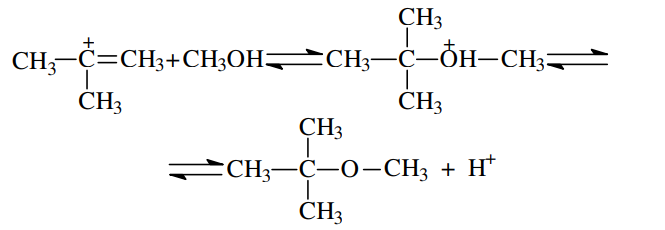
Для промислового виробництва цього ефективного октанопідвищуючого компонента бензинів є досить широкі ресурси метанолу, одержуваного з ненафтової сировини (вугілля або деревини), а також ізобутил на тих нафтопереробних заводах, де є установки каталітичного крекінгу або піролізу (після видалення з пірогазу диетиленів).

***Теоретичні основи***. Реакція синтезу метилтретбутилового ефіру з ізобутилену і метанолу протікає по ланцюговому карбеній-іонному механізму з виділенням 66 кДж/моль тепла, а її рівновага зміщується вправо при підвищенні тиску і зниженні t.

1. Першою стадією етерефікаціі метанолу ізобутеном є протонування останнього гідрид-іоном кислотного каталізатора:



2. Утворений третинний бутеновий карбенієвий іон вступає в реакцію з метанолом (при його надлишку):



Крім основної цільової реакції, при синтезі метилтретбутилового ефіру протікають наступні побічні реакції:

- димеризація ізобутилу з утворенням ізооктилену;

- гідратація ізобутилену водою, що міститься в вихідній сировині з утворенням ізобутилового спирту;

- дегідроконденсація метанолу з утворенням диметилового ефіру:

- якщо в вуглеводневій сировині міститься ізоамілен, то при його оксіалкілуванні з метанолом утворюється третинний аміловий ефір;

- якщо в метанолі міститься етанол, то утворюється етилтретбутиловий ефір і т.д.

***Основи управління процесом***. Важливими оперативними параметрами, що впливають на вихід і якість метилтретбутилового ефіру, є температура, тиск, об'ємна швидкість подачі сировини і співвідношення метанол:ізобутил. Закономірність впливання цих параметрів на синтез метилтретбутилового ефіру приблизно ідентична впливу їх на процес алкілування ізобутана бутенами. Нижче наводимо оптимальні межі режимних параметрів синтезу метилтретбутилового ефіру:

|  |  |
| --- | --- |
| *t* в зоні р-ції, ° С | 60…70 |
| Тиск, МПа | 0,7…0,75 |
| Об'ємна швидкість подачі бутан-бутиленової фракції каталітичного крекінгу, год-1 | 1,5 |
| Мольне співвідношення метанол: ізобутан | 4:1 |

Технологічна схема установки виробництва метилтретбутилового ефіру представлена ​​на рис. 7.5.

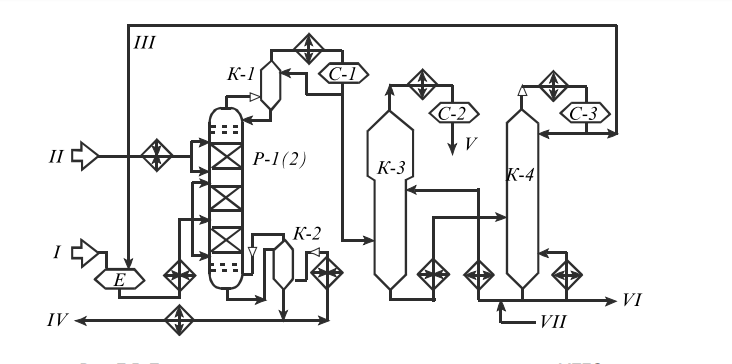


Рис. 7.5. Принципова технологічна схема установки отримання метилтретбутилового ефіру: I - сировина (бутан-бутиленова фракція); II - свіжий метанол; III - циркулючий метанол; IV - метилтретбутиловий ефір; V - відпрацьована бутан-бутиленова фракція; VI - скидання води; VII - розчин лугу

Процес синтезу метилтретбутилового ефіру здійснюється в ректифікаціонно-реакційному апараті, що складається з середньої реакторної зони, розділеної на 3 шари каталізатора, і верхній і нижній ректифікаційних зон з двома тарілками в кожній. На установці є 2 таких апарати: на одному з них після втрати активності каталізатора (через 4000 год роботи) здійснюється попереднє очищення вихідної сировинної суміші від сірко і нітрогенвмісних домішок, а також для поглинання катіонів заліза, присутніх в рециркулюючому метанолі внаслідок корозії обладнання таким чином, по черзі першим апарат працює в режимі форконтактного очищення сировини на відпрацьованому каталізаторі, а інший - в режимі синтезу метилтретбутилового ефіру на свіжому каталізаторі. Каталізатор після вивантаження з форконтактного апарату (на схемі не показаний) не беруть на регенерацію (направляють на поховання).

Вихідна бутан-бутиленова фракція, піддана демеркаптанізації, і метанол нагрітий в теплообміннику до 60 ° С надходять в зону синтезу під кожен шар каталізатора Р-1 (2). У верхню частину реакційної зони, щоб уникнути перегріву каталізатора подається також підігрітий в теплообміннику до 50..60 °С свіжий метанол.

Рідкі продукти реакції, що складаються з метилтретбутилового ефіру з вмістом метанолу і вуглеводнів, виводять з куба Р-1 (2) і направляють на сухе відпарювання домішок в відпарну колону К-2, забезпечену паровим кип'ятильником. Цільовий продукт - метилтретбутиловий ефір- виводять з куба К-2 і після теплообмінників, і холодильників відкачують в товарний парк.

Парова фаза Р-1 (2), що складається з відпрацьованої бутан-бутиленової фракції, метанолу та слідів метилтретбутилового ефіру, надходить на конденсацію метилтретбутилового ефіру в колону К-1, що є по суті конденсатором змішування. Конденсований метилтретбутиловий ефір повертають на верхню тарілку Р-1 (2) в якості холодного зрошення.

З верху К-1 відводять несконденсовані пари відпрацьованої бутан-бутиленова фракції і метанолу, які після охолодження і конденсації в холодильниках надходять в ємність-сепартор С-1.

Розділення конденсата на відпрацьовану бутан-бутиленову фракцію і метанол здійснюють екстракцією останнього водою в екстракторі К-3 (при t 40 ° С і тиску 0,9 МПа). Відпрацьовану бутан-бутиленову фракцію, виведену з верху К-3, після охолодження в холодильниках системи направляють в товарний парк і далі для послідовної переробки (наприклад, на алкілування).

Відгонку циркуляційного метанолу від води проводять в ректифікаційній колоні К-4 при тиску 0,02 ... 0,06 МПа і температурі в кубі 120 ° С і верху колони ≈ 70 ° С. Метанол, виведений з верху К-4, охолоджують і конденсують в повітряних і водяних конденсаторах-холодильниках і збирають в рефлюксній ємності С-3. Частину метанолу подають в якості холодного зрошення К-4, а іншу частину - в ємність Е.

Воду, виведену з куба К-4, після охолодження в теплообміннику і холодильнику направляють в екстрактор К-3 для відділення метанолу від відпрацьованої бутан-бутиленової фракції.

Матеріальний баланс установки синтезу метилтретбутилового ефіру наступний,% маси:

*Взято: Отримано:*

|  |  |
| --- | --- |
| Бутан-бутиленовафракція 95,0 | Метил-третбутиловий ефір 14,0 |
| Ізобутилен 10,0 | Оброблена бутан-бутеленова фракція 85,0  ізобутилен 0,05 |
| Свіжий метанол5,0 | Втрати 1,0 |
| Всього 100 | Всього100 |

**7.7. Каталітичні процеси переробки вугілля**

[***Гідрогенізація***](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D1%96%D0%B4%D1%80%D0%BE%D0%B3%D0%B5%D0%BD%D1%96%D0%B7%D0%B0%D1%86%D1%96%D1%8F)вугілля — це каталітичне перетворення високомолекулярних речовин органічної маси вугілля (ОМВ) під дією водню на рідкі й газоподібні продукти при 400–500°С у присутності різних речовин-органічних розчинників. Наукові основи цього процесу були розроблені на початку XX століття В. М. Іпатьєвим, М. Д. Зелінським, Ф. Бергіусом, Ф. Фішером та ін. У 30-х рр. XX ст. у деяких країнах, зокрема у Німеччині і Великій Британії, були побудовані промислові підприємства для одержання з вугілля й смол [бензину](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%B5%D0%BD%D0%B7%D0%B8%D0%BD), дизельного палива, мастильних масел, [парафінів](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B0%D1%80%D0%B0%D1%84%D1%96%D0%BD%D0%B8" \o "Парафіни), [фенолів](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B5%D0%BD%D0%BE%D0%BB%D0%B8) тощо В 1940-х рр. виробництво рідких продуктів з вугілля перевищувало 4 млн т/рік. Одна з найпоширеніших схем гідрогенізації показана на рис. 7.6.

[](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:%D0%93%D0%86%D0%94%D0%A0.JPG)

Рис 7.6. Схема отримання синтетичного рідкого палива з вугілля

Для гідрогенізації вугілля застосовують неокиснене буре і малометаморфізоване кам'яне вугілля. Вміст мінеральної частини в них не повинен перевищувати 5-6%, відношення С: Н — 16, вихід [летких речовин](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D0%B5%D1%82%D0%BA%D1%96_%D1%80%D0%B5%D1%87%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D0%BD%D0%B8) повинен бути більшим за 35%, вміст петрографічних компонентів групи вітриніту й ліптиніту — більш ніж 80%. Високозольне вугілля необхідно попередньо піддавати збагаченню.

Органічна маса вугілля з вмістом С — 63-71%, що зазвичай застосовується для гідрогенізації, являє собою самоасоційований мультимер, що складається із просторово структурованих блоків ([олігомерів](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BB%D1%96%D0%B3%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%80)). Блоки включають макромолекули з атомів вуглецю, водню і гетероатомів (О, N, S), що обумовлює нерівномірний розподіл електронної щільності, тому в блоках здійснюється донорно-акцепторна взаємодія, у тому числі утворюються водневі зв'язки. Енергія розриву таких зв'язків не перевищує 30 кДж/моль. Розрізняють блоки з молекулярною масою 200–300, 300–700 і 700-4000, розчинні відповідно у гептані ([масла](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B0%D1%81%D0%BB%D0%B0)), бензолі ([асфальтени](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%81%D1%84%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%82%D0%B5%D0%BD%D0%B8)) і піридині ([асфальтоли](https://uk.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%90%D1%81%D1%84%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%82%D0%BE%D0%BB%D0%B8&action=edit&redlink=1" \o "Асфальтоли (ще не написана))). Усередині блоків макромолекули зв'язані метиленовими, а також О-, N- і S-утримуючими містками. Енергія розриву цих зв'язків в 10-15 разів більше енергії розриву блоків. При гідрогенізації вугілля в першу чергу відбувається роз'єднання блоків. Наступна деструкція блоків вимагає підвищення [температури](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B5%D0%BC%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B0%D1%82%D1%83%D1%80%D0%B0), присутності активного Н2. Для одержання з вугілля рідких продуктів необхідно поряд з деструкцією здійснити гідрування низькомолекулярних [неорганічних сполук](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B5%D0%BE%D1%80%D0%B3%D0%B0%D0%BD%D1%96%D1%87%D0%BD%D1%96_%D1%81%D0%BF%D0%BE%D0%BB%D1%83%D0%BA%D0%B8), що утворюються.

Для підвищення реакційно здатної поверхні вугілля [подрібнюють](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D1%80%D0%BE%D0%B1%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8F_%D0%BA%D0%BE%D1%80%D0%B8%D1%81%D0%BD%D0%B8%D1%85_%D0%BA%D0%BE%D0%BF%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%BD) до крупності менше 0,1 мм, часто об'єднуючи цей процес із [сушкою](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%97%D0%BD%D0%B5%D0%B2%D0%BE%D0%B4%D0%BD%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8F). Кращі результати досягаються при вібропомолі й подрібненні у дезінтеграторі. [Зовнішня питома поверхня](https://uk.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%97%D0%BE%D0%B2%D0%BD%D1%96%D1%88%D0%BD%D1%8F_%D0%BF%D0%B8%D1%82%D0%BE%D0%BC%D0%B0_%D0%BF%D0%BE%D0%B2%D0%B5%D1%80%D1%85%D0%BD%D1%8F&action=edit&redlink=1) при цьому зростає в 20-30 разів, об'єм перехідних пор — в 5-10 разів. Відбувається механохімічна активація поверхні, у результаті чого підвищується реакційна здатність вугілля. Важливе місце займає сушка. Волога, що заповнює пори, перешкоджаючи проникненню у вугільну речовину реагентів, виділяється в ході процесу в реакційній зоні, знижуючи парціальний тиск Н2, а також збільшує кількість стічних вод. Вугілля сушать до залишкового вмісту вологи 1,5%, використовуючи трубчаті парові сушарки, вихрові камери, труби-сушарки, у яких теплоносієм служать гарячі топкові гази з мінімальним вмістом О2 (0,1-0,2%), щоб вугілля не піддавалося [окисненню](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BA%D0%B8%D1%81%D0%BD%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8F). Щоб уникнути зниження реакційної здатності вугілля не нагрівають вище ніж 150–200 °С.

Для збільшення ступеня перетворення ОМВ в рідкі продукти на поверхню вугілля наносять [каталізатор](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D1%82%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%B7%D0%B0%D1%82%D0%BE%D1%80) (з розчинів солей, у вигляді порошку, емульсії або [суспензії](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D1%83%D1%81%D0%BF%D0%B5%D0%BD%D0%B7%D1%96%D1%8F)) у кількості 1-5% від маси вугілля. Чим активніший каталізатор, тим при нижчому [тиску](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B8%D1%81%D0%BA) може бути здійснена гідрогенізація вугілля. Максимальною каталітичною активністю володіють сполуки Mo, W, Sn, при використанні яких гідрогенізацію вугілля можна проводити при відносно низькому тиску — 10-14 МПа. Однак їхнє застосування обмежене через труднощі регенерації з суміші із залишком непереробленого вугілля. Тому в багатьох процесах застосовують дешеві, хоча й малоактивні, каталізатори (наприклад, так званий червоний шлам-відходи після виділення А12О3 з [бокситів](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%BE%D0%BA%D1%81%D0%B8%D1%82%D0%B8)), компенсуючи їхню недостатню активність підвищенням тиску водню до 30-70 МПа.

На процес значною мірою впливає хімічний склад і властивості розчинника-пастоутворювача, у суміші з яким (50-60% пастоутворювача) вугілля піддається переробці. Пастоутворювач повинен містити висококиплячі фракції продукту гідрогенізації вугілля (точка кипіння > 325 °С) з мінімальним вмістом асфальтенів для утримання вугілля в рідкій фазі. У більшості варіантів гідрогенізації вугілля до пастоутворювача додають речовини з водневодонорними властивостями для стабілізації блоків, що утворюються з вугільного мультимера при відносно низькій температурі (200–350о С), коли молекулярний водень малоактивний. Блоки легко від'єднують водень у донорів і завдяки цьому не «злипаються».

Водневодонорний компонент пастоутворювача одержують гідруванням фракції гідрогенізації вугілля із точкою кипіння 300–400°С. У цьому випадку бі-, три- і тетрациклічні ароматичні вуглеводні частково гідруються з утворенням гідроароматичних похідних, які здатні віддавати водень з вищими швидкостями, ніж нафтенові вуглеводні. Кількість донорів у пастоутворювачі може становити 20-50% (сполука пастоутворювача оптимізується залежно від виду сировини й умов гідрогенізації). Як донора використовують також висококиплячі фракції [нафтопродуктів](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B0%D1%84%D1%82%D0%BE%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%B4%D1%83%D0%BA%D1%82%D0%B8).

Ступінь перетворення ОМВ підвищується при введенні у пастоутворювач органічних додатків — сполук, здатних вступати у взаємодію з вугіллям і продуктами його деструкції (в-піколін, [хінолін](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D1%96%D0%BD%D0%BE%D0%BB%D1%96%D0%BD), [антрацен](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BD%D1%82%D1%80%D0%B0%D1%86%D0%B5%D0%BD), [нафталін](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B0%D1%84%D1%82%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%BD) та ін.). Додатки також тимчасово стабілізують реакційно здатні [радикали](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%BA%D0%B0%D0%BB), що утворюються при первинній деструкції вугілля, і в такий спосіб перешкоджають утворенню побічних продуктів конденсації.

Отриману вуглемасляну пасту в суміші із циркулюючим воденьвмісним газом (80-85% Н2 на вході, 75-80% — на виході) нагрівають у системі теплообміну трубчатої печі і потім направляють на гідрогенізацію в реактор. На 1 т пасти вводять 1,5-5,5 тис. м3 газу. Частину газу подають у реактор холодним для охолодження реакційної суміші й підтримки постійної температури, оскільки при гідрогенізації вугілля виділяється 1,2-1,6 МДж на 1 кг вугілля. При зростанні температури збільшується швидкість деструкції ОМВ, однак одночасно зменшується швидкість гідрування.

Гідрогенізацію здійснюють у трьох або чотирьох послідовно розташованих циліндричних пустотілих [реакторах](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D1%96%D0%BC%D1%96%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%B9_%D1%80%D0%B5%D0%B0%D0%BA%D1%82%D0%BE%D1%80). Тривалість гідрогенізації вугілля, як правило, визначається об'ємною швидкістю подачі вуглемасляної пасти в реакційну систему. Ця швидкість залежить від типу вугілля, [пастоутворювача](https://uk.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%9F%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%83%D1%82%D0%B2%D0%BE%D1%80%D1%8E%D0%B2%D0%B0%D1%87&action=edit&redlink=1" \o "Пастоутворювач (ще не написана)), каталізатора, температури й тиску процесу. Оптимальна об'ємна швидкість підбирається емпірично й становить, як правило, 0,8-1,4 т на 1 м3 реакційного об'єму за годину (розробляються процеси з вищою [об'ємною швидкістю](https://uk.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%9E%D0%B1%27%D1%94%D0%BC%D0%BD%D0%B0_%D1%88%D0%B2%D0%B8%D0%B4%D0%BA%D1%96%D1%81%D1%82%D1%8C&action=edit&redlink=1)).

Продукти реакції розділяють у сепараторі на парогазову суміш і важкий залишок — шлам. З першого потоку виділяють рідкі продукти (масло, воду) і газ, який після відділення насичених вуглеводнів (С 1- С 4), NH3, H2S, CO2 і С, Н2O збагачують 95-97%-ним Н2 і повертають у процес. Шлам розділяють на рідкі продукти й твердий залишок. Рідкі продукти після видалення води піддають дистиляції на фракцію з температурою кипіння до 325–400 °С і залишок, що повертають у процес для приготування пасти.

У зв'язку зі складною будовою ОМВ, різною реакційною здатністю її фрагментів кінцеві рідкі продукти містять багато компонентів, переважно моно- і біциклічні [ароматичні](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D1%96_%D1%81%D0%BF%D0%BE%D0%BB%D1%83%D0%BA%D0%B8) й [гетероциклічні сполуки](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B5%D1%82%D0%B5%D1%80%D0%BE%D1%86%D0%B8%D0%BA%D0%BB%D1%96%D1%87%D0%BD%D1%96_%D1%81%D0%BF%D0%BE%D0%BB%D1%83%D0%BA%D0%B8) з домішками парафінових і нафтенових вуглеводнів, а також [феноли](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B5%D0%BD%D0%BE%D0%BB%D0%B8), піридинові основи й інші речовини, які можуть бути виділені.

Вуглеводневі гази деструктивної гідрогенізації вугілля і важких нафтових залишків, на відміну від газів деструктивної переробки нафтопродуктів, характеризуються практичною відсутністю в їх складі ненасичених вуглеводнів. Це пояснюється тим, що цей процес протікає в умовах високих концентрацій водню, що у присутності каталізаторів зумовлює цілковите насичення неграничних зв'язків вуглеводнів, які утворюються. Гази деструктивної гідрогенізації вугілля, після вилучення з них аміаку, сірководню і відмивання вуглекислоти, є дуже багатою сировиною для одержання зріджених газів. Крім газів ароматизації, ці газові суміші містять зовсім незначну кількість неграничних вуглеводнів.

***Вплив каталізатора на процес газифікації твердого палива.***Каталізатор може прискорювати як реакції прямого перетворення вуглецю в газоподібні сполуки, так і газофазні реакції продуктів термічного перетворення вугілля. Дотепер переважно розробляли процеси [каталітичної газифікації](https://uk.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%9A%D0%B0%D1%82%D0%B0%D0%BB%D1%96%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%B0_%D0%B3%D0%B0%D0%B7%D0%B8%D1%84%D1%96%D0%BA%D0%B0%D1%86%D1%96%D1%8F&action=edit&redlink=1), засновані на прискоренні [реакцій](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B5%D0%B0%D0%BA%D1%86%D1%96%D1%8F) прямого перетворення вугілля в газоподібні сполуки. У цих випадках для ефективного впливу каталізатора необхідно забезпечити його добрий контакт із твердою сировиною. Для цього використовують каталізатори, що наносяться на поверхню вугілля, а також здатні плавитися або переганятися в умовах процесу, проникаючи у [пори](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BE%D1%80%D0%B8) вугілля. Найпоширенішими каталізаторами процесу газифікації вугілля є сполуки лужних, лужноземельных і деяких перехідних (Ni, Fe, Co) металів. Найбільш розповсюдженими технологіями газифікації є: процес ЕКСОН — каталітична газифікація вугілля водяною парою в киплячому шарі, процес МОЛТЕН СОЛТ — парокиснева газифікація при підвищеному тиску в розплаві соди, процес ПАТГАЗ — газифікація при атмосферному тиску в розплаві [заліза](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%97%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%B7%D0%BE). Застосовувані розплави відіграють роль теплоносія й каталізатора.

Застосування каталізаторів може викликати нові технологічні проблеми. Серед них варто виділити проблему розробки простих і надійних методів введення каталізатора в реакційну суміш і виведення його для повторного використання в процесі газифікації. Ця проблема може вирішуватися шляхом здійснення процесу газифікації вугілля в киплячому шарі часток каталізатора. Виявилося, що як каталітично активні матеріали можна використовувати дешеві й доступні металургійні і котельні шлаки, які містять елементи (Fe, Ni, Mn і ін.), здатні каталізувати реакції [окиснення](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BA%D0%B8%D1%81%D0%BD%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8F), конверсії СО і вуглеводнів, метанування. Такі каталітично активні матеріали можна використовувати в процесі газифікації до їхнього повного зношення. У режимі циркуляції частинок мартенівських шлаків при температурах 850–900 °C і атмосферному тиску пароповітряної суміші ступінь [конверсії](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BD%D0%B2%D0%B5%D1%80%D1%81%D1%96%D1%8F) вугілля в газоподібні продукти становить 90%, а інтенсивність газифікації перевищує показники відомих технологій газифікації, здійснюваних при аналогічних температурах і тиску.