

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЕКСПЛУАТАЦІЇ УСТАНОВОК КАТАЛІТИЧНОГО КРЕКІНГУ

Андрій Григоров, Ірина Сінкевич, Олексій Мардупенко

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Курничова, 2. fuel.khpi@gmail.com*

У статті наведені основні напрямки підвищення ефективності експлуатації існуючих установок каталітичного крекінгу, як одного з найперспективніших процесів глибокої переробки важкої нафтової сировини. Вибір того, чи іншого напрямку буде обумовлюватися технологічним регламентом виробництва та економічною доцільністю.

Поглиблення процесів технологічної переробки нафти є найважливішим завданням нафтопереробної промисловості, що дозволяє, підвищувати вихід світлих нафтопродуктів, зокрема автомобільних бензинів, при цьому знижуючи собівартість готової продукції.

Найбільше поширення у світовій практиці нафтопереробки серед процесів, що дозволяють виробляти високооктанові бензини отримав каталітичний крекінг. Доповнення технологічної схеми будь-якого НПЗ процесом каталітичного крекінгу дозволяє значно збільшити вихід отриманого бензину та фракції C_3-C_4 за рахунок переробки важких нафтових фракцій.

Основні перспективні напрямки підвищення ефективності експлуатації діючих установок каталітичного крекінгу можна представити у вигляді структурної схеми (рис.1.) Нижче докладно зупинимося на деяких удосконаленнях, які вже успішно впроваджені на діючих установках каталітичного крекінгу найбільш передових, як вітчизняних, так і закордонних підприємствах нафтопереробної промисловості.



Рис.1. Основні шляхи підвищенні ефективності експлуатації установок каталітичного крекінгу

Підготовка сировини. Пропонується робити обробку важкої вуглеводневої сировини електромагнітним випромінюванням із частотою 40-55 МГц, потужністю 0,2-0,5 кВт, при температурі 50-70°C, атмосферному тиску та часу обробки 1-24 год, з наступним каталітичним крекінгом обробленої сировини в присутності цеолітвмісного каталізатора при температурі 380-500°C і поділом отриманих продуктів. Технічний результат -

спрощення технології переробки важкої вуглеводневої сировини, зниження температури крекінгу (380-420°C), проведення процесу при атмосферному тиску, збільшення виходу світлих нафтопродуктів (збільшення виходу бензинової фракції становить до 18% мас., дизельного палива - 9% мас.), зниження газо- і коксоутворення, підвищення октанового числа бензинових фракцій [1].

Одним зі шляхів підвищення ефективності роботи установок каталітичного крекінгу, є модифікація сировини, що активується кисеньвмісними добавками та наступна обробка методом обмінних резонансних взаємодій (ОРВ). Показано, що при оптимальній концентрації добавки (10 % мас. на сировину) вихід бензину збільшується на 17 % мас. на сировину. Поряд зі збільшенням виходу бензину спостерігається зниження виходу коксу на 3 % мас. на сировину [2].

Пропонується робити очищення сировини для гідрокрекінгу та каталітичного крекінгу від поліциклічних ароматичних вуглеводнів, гетероатомних з'єднань і з'єднань важких металів шляхом рідинної екстракції небажаних домішок з вакуумного газойля (сировини крекінг-процесу) двома розчинниками, що не змішуються, - полярним N-метилпірролідом або диметилацетамідом, який містить 3 мас. % води, при температурі 30-50 °C і неполярним пентаном або гептаном при масовому співвідношенні неполярний розчинник - сировина 0,5-1:1. Пропонований спосіб дозволяє більш повно видаляти із рафінату - сировини для каталітичного крекінгу та гідрокрекінгу - з'єднання важких металів: ступінь витягу вольфраму 75,6-77,6 % (по прототипу 53,0 %), ванадію - 66,7-71,9 % (по прототипу 50,9%), нікелю - 70,3-72,0 % (по прототипу 62,4 %), заліза - 68,6-71,4 % (по прототипу - 56,2). У результаті чого, зменшиться коксоутворення на каталізаторі, збільшиться ступінь конверсії сировини та вихід бензинових фракцій [3].

Підготовку сировини до каталітичного крекінгу проводять контактуванням вихідної сировини та воденьвмісного газу з каталізатором з отриманням гідрогенізату. Потім проводять наступну двухступневу сепарацію та стабілізацію (при однаковій температурі, рівній температурі кінця кипіння бензинової фракції процесу каталітичного крекінгу) ректифікацією. Пропонований спосіб забезпечує збільшення високооктанового бензину більш ніж на 23 % [4].

Нові каталізатори каталітичного крекінгу. Запропоновано використовувати в процесі каталітичного крекінгу новий каталізатор марки Ц-600, який, при оптимальних технологічних умовах: температура крекінгу 450-470°C, об'ємна швидкість подачі сировини 2,2-2,5 м/(м-год), кратність циркуляції каталізатора 3,0-3,5 дозволяє одержати наступні виходи продуктів крекінгу (мас. %): високооктанова бензинова фракція 49,7-50,4; дизельна фракція 19,0-20,6; газ 10,74-13,1; кокс 3,4-3,7 [5]. Швидкість окисної регенерації каталізатора Ц-600 від коксових відкладань у порівнянні з використовуваним у цей час каталізатором Ц-100 в 1,5-3, 0 рази вище. Це дозволяє виключити збільшення обсягу регенератора за рахунок його висоти, яка повинна бути обов'язковою при використанні каталізатора Ц-100. Механічна міцність каталізатора Ц-600 у динамічних умовах значно перевершує каталізатор Ц-100: при 1000 про/хв каталізатор Ц-600 зруйнувався через 500 сек тільки на 5 %, а каталізатор Ц-100 повністю.

Нові каталізатори каталітичного крекінгу. Запропоновано використовувати в процесі каталітичного крекінгу новий каталізатор марки Ц-600, який, при оптимальних технологічних умовах: температура крекінгу 450-470 °C, об'ємна швидкість подачі сировини 2,2-2,5 м / (м-год), кратність циркуляції каталізатора 3,0-3,5 дозволяє одержати наступні виходи продуктів крекінгу (мас. %): високооктанова бензинова фракція 49,7-50,4;

дизельна фракція 19,0-20,6; газ 10,74-13,1; кокс 3,4-3,7 [5]. Швидкість окисної регенерації каталізатора Ц-600 від коксових відкладань у порівнянні з використовуваним у цей час каталізатором Ц-100 в 1,5-3, 0 рази вище. Це дозволяє виключити збільшення обсягу регенератора за рахунок його висоти, яка повинна бути обов'язковою при використанні каталізатора Ц-100. Механічна міцність каталізатора Ц-600 у динамічних умовах значно перевершує каталізатор Ц-100: при 1000 об/хв каталізатор Ц-600 зруйнувався через 500 сек тільки на 5 %, а каталізатор Ц-100 повністю.

У процесі каталітичного крекінгу пропонується використовувати каталізатор що містить 20 % мас. цеоліту, 35 % мас. додаткового цеоліту бета та оксид алюмінію, Площа поверхні матриці отриманого каталізатора становить 134 м²/г, площа поверхні цеоліту 257 м²/г і відношення цеоліту до діоксиду кремнію становить 0,67. Технічний ефект - каталізатор каталітичного крекінгу має більшу питому поверхню матриці, і застосується в процесі каталітичного крекінгу з метою поліпшення перетворення нафтових залишків при постійній кількості коксу, що утворюється, [6].

Описано спосіб одержання легенив олефинів шляхом каталітичного крекінгу вуглеводнів з 4-мя або більш ніж з 4-мя атомами вуглецю, що мають крапку кипіння 30-200 °С, у присутності каталізатора, що характеризується тим, що 0,01-5,0 мас. % MnO₃ і 1-15 мас. % P₂O₅ одночасно додають до компонентів каталізатора, де компоненти каталізатора містять 1-50 мас. % цеоліту, 21-70 мас. % глини та 1-40 мас. % неорганічного оксиду де MnO₂ і P₂O₅ додають (модифікують) до кожного з компонентів каталізатора, таких як ZSM-5 цеоліт, глина та неорганічний оксид. Технічний результат - збільшення виходу продукту (до 15% мас.) [7].

Очищення та стабілізація одержуваних продуктів. Запропоновано спосіб стабілізації фракцій рідких продуктів крекінгу вуглеводневої сировини, що містить у своїй сполуці реакційно здатні ненасичені вуглеводні, шляхом додавання інгібітору ФЧ-16 (у кількості 0,005-0,1 ваг. від ваги вихідної сировини). Інгібіровані фракції стабільні при тривалому зберіганні та можуть використовуватися в якості сировини в різних галузях промисловості. Інгібітор ФЧ-16 являє собою рухливу однорідну маслянисту рідину з питомою вагою 1,15 і містить суміш фенолів які виділені зі стічних вод з процесу напівкоксування вугілля, а саме одноатомні феноли, наприклад фенол, крезол; одноатомні феноли, двоатомні феноли, наприклад пірокатехін і його гомологи, резорцин і його гомологи [8].

Також очищення крекінг-бензину можна здійснювати адсорбентами в паровій фазі. Очищення крекінг-бензину хлористим цинком у паровій фазі проводиться шляхом пропущення пар бензину через стовпчик, заповнений шматками пемзи, коксу розміром 3- 4 мм, на які наносять шар хлористого цинку. Під дією хлористого цинку олефіни і діолефіни, що втримуються в крекінг-бензині, зазнають реакції полімеризації, меркаптани вступають у реакцію із хлористим цинком які утворюють сульфіді, а сірководень утворює сірчистий цинк [9].

Парофазне очищення крекінг-бензинів відбілювальними землями полягає в пропущенні пар бензину через шар пористої землі. Дія відбілювальних земель при очищенні крекінг-бензинів полягає в прискоренні та полегшенні полімеризації неграничних сполук, які обумовлюють низьку стабільність крекінг-бензину при зберіганні. Бензин, що пройшов очищення, зазнає додаткової ректифікації з метою видалення з нього полімерів, що знову утворювалися, [10].

Висновки. Підвищення ефективності експлуатації діючих установок каталітичного крекінгу – комплексне завдання, що залежить від багатьох факторів, і може бути оцінено по зниженню собівартості готового продукту. Основними факторами, що впливають на ефективність процесу каталітичного крекінгу бути: використання більш дешевої сировини; вихід і стабільність при зберіганні високооктанового бензину; селективність, стабільність і механічна міцність каталізатора; зниження температури та тиску процесу. Гнучкість процесу дозволяє, регулюючи той або інший фактор, відповідно до технологічного регламенту установки знижувати витрати, пов'язані з виробництвом високооктанового бензину, що в остаточному підсумку відбивається на якості готового продукту і його конкурентоспроможності на ринку енергоносіїв.

Література

- [1] Патент РФ. Способ переработки тяжелого углеводородного сырья (RU 2534986). Авторы патента: Рахманов Эдуард Васильевич, Караханов Эдуард Аветисович, и др.. Владельцы патента: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина".
- [2] Амиров Н.Н. Интенсификация процесса каталитического крекинга кислородсодержащими добавками и волновыми воздействиями. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук, специальность 05.17.07 /, Москва, 2007. – 15с.
- [3] Патент РФ. Способ подготовки сырья для процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга (RU 2203306). Авторы патента: Сомов В.Е. Гайле А.А. Залищевский Г.Д. Семенов Л.В. Варшавский О.М. Хадарцев А.Ч. Колдобская Л.Л. Кайфаджян Е.А. Владельцы патента: Общество с ограниченной ответственностью Производственное объединение "Киришинефтеоргсинтез".
- [4] Патент РФ. Способ подготовки сырья процесса каталитического крекинга (RU 1427001). Авторы патента и владельцы патента: Халдей К.З., Ратуш В.С., Голомшток Л. И.
- [5] Разработка новых каталитических систем для процесса крекинга тяжелых нефтяных фракций тема диссертации и автореферата по ВАК 02.00.13, кандидат технических наук Бабаев, Михаил Исидорович, Уфа, 2007.- 134 с
- [6] Патент US. Композиции катализатора каталитического крекинга, обеспечивающие повышенное превращение нефтяных остатков (RU 2447938): Авторы патента и патентообладатели: ХУ Руичжонг, Сютович Кевин Джон , КУМАР Ранджит , ЧЕНГ Ву Ченг, ЧЖАО Ксинджин.
- [7] Патент KR. Катализатор для каталитического крекинга углеводорода, который применяют при получении легкого олефина, и способ его получения (RU 2494809): Авторы патента и патентообладатели: КИМ Джи Мин, КИМ Хи Янг, СОНГ Бу Суб, ЧОЙ Сунн, ЧОЙ Вон Чун, ПАРК Янг Ки, ЛИ Чул Ви, КИМ Йонг Сеунг.
- [8] Патент РФ. Способ стабилизации фракций жидких продуктов пиролиза или крекинга углеводородного сырья (RU 876632) Авторы и патентообладатели: Винюкова Н.И., Овсянников Л. Ф., Геллер Я.А., Щукина М.Т., Беяева З.Г.
- [9] Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах, С.Н. Хаджнева, М: Химия 2002. – 284 с.
- [10] Суханов В.П., Каталитические процессы в нефтепереработке. М: Химия, 2005. – 320 с.