



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ОРГАНИЧЕН СИНТЕЗ И ГОРИВА”

инж. Ивелина Костова Шишкова

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

НОВИ ТЕХНОЛОГИЧНИ ПОДХОДИ ЗА ПОВИШАВАНЕ НА ДОБИВИТЕ И КАЧЕСТВОТО НА ЦЕННИ ПРОДУКТИ ОТ КАТАЛИТИЧЕН КРЕКИНГ

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност

„Технология на природните и синтетични горива ”

Научни ръководители: доц. д-н инж. Дичо Стоянов Стратиев

доц. д-р инж. Кирил Станулов

Научно жури:

1. доц. д-р Георги Чолаков
2. проф. д-н Петко Петков
3. доц. д-р Снежанка Узунова
4. доц. д-р Георги Кадинов
5. доц. д-р Дичо Стратиев

София, 2011

Дисертационният труд е написан на 124 страници и съдържа 41 фигури и 34 таблици. Цитирани са 169 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Органичен синтез и горива”, състояло се на 15.07.2011 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 24.10.2011 г. от 16 часа в зала 424, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Използвани съкращения

ККФ - Каталитичен крекинг тип флуид
ЛКГ - Лек каталитичен газьол
ТКГ - Тежък каталитичен газьол
ВВГ - Въгледороден газ
ППФ - Пропан-пропенова фракция
ББФ - Бутан-бутенова фракция
ТПС - Тежка пиролизна смола
МАТ - Тест за микроактивност в неподвижен слой катализатор
АСЕ - Тест за микроактивност в кипящ слой катализатор (Advanced Catalyst Evaluation)
ВГ - Вакуумен газьол
ХТВГ - Хидроочистен вакуумен газьол
НХТВГ - Хидроочистен при ниска твърдост на режима вакуумен газьол
ВХТВГ - Хидроочистен при висока твърдост на режима вакуумен газьол
АРВГ - Вакуумен газьол, подложен на процеса Арошифт
ХТРЕС - Хидроочистен вакуумен газьол, дестилиран от Руска експортна смес
ОХТРЕС - Вакуумен газьол от Руска експортна смес, обработен със сярна киселина за отстраняване на базичните азотни съединения
РЕСВГ - Вакуумен газьол, дестилиран от Руска експортна смес
СВТГ - Суров вносен тежък газьол
ПИД - Пламъчно-йонизационен детектор
ТКД - Термо кондуктометричен детектор
ШМФ - Широка маслена фракция
ВГИРТ - Вакуумен газьол, дестилиран от мазут, получен от тежък Ирански нефт
ВГЛЕБ - Вакуумен газьол, дестилиран от мазут, получен от Либийски нефт – Ел Боури
ВГИРЛ - Вакуумен газьол, дестилиран от мазут, получен от лек Ирански нефт
ВГЛС - Вакуумен газьол, дестилиран от мазут, получен от Либийски нефт – Сиртика
ВГУТ - Вакуумен газьол, дестилиран от мазут, получен от тежък Уралски нефт
ВГИРАК - Вакуумен газьол, дестилиран от мазут, получен от Иракски нефт
ВГК - Вакуумен газьол, дестилиран от мазут, получен от Кувейтски нефт
ВГВБ - Вакуумен газьол, дестилиран от висбрекинг-остатък от инсталацията за термичен крекинг на гудрон, получен от Уралски нефт
ВГУ540 - Вакуумен газьол с край на кипене 540⁰С, дестилиран от мазут, получен от

Уралски нефт

ВГУ565 - Вакуумен газьол с край на кипене 565⁰С, дестилиран от мазут, получен от Уралски нефт

ХОВГУ - хидроочистен вакуумен газьол, получен в промишлена хидроочистващата инсталация при преработване на Уралски нефт

СОТК - Средна обемна температура на кипене

К/С - Отношение катализатор/суровина

РЕК - Размер на елементарната клетка на катализатор за ККФ

САМ - Селективна активна матрица

ИОЧ - Октаново число по изследователски метод

МОЧ - Октаново число по моторен метод

НК - Начало на кипене

КК - Край на кипене

ЦА - Циклоалкани

А - Алкани

АЛ - Алкени

АР - Арени

ИА - Изоалкани

НА - Нормални алкани

ЦАЛ - Циклични алени

ИАЛ - Изоалкени

ГФ - Катализатор марка Футура на фирма Grace Davison

ГС - Катализатор марка Спектра на фирма Grace Davison

БН - Катализатор марка Нафтамакс на фирма BASF

ГХ - Газова хроматография

RE₂O₃ - Оксиди на редкоземните метали

H₂-C₂- Сума от добивите на водород, метан, етан и етен

C₃C₄- Сума от добивите на въглеводородите, съдържащи 3 и 4 въглеродни атома във веригата си

Въведение, цел и задачи

От своето създаване през 1942 г. до сега, каталитичният крекинг е един от най-важните и печеливши процеси в нефтопреработвателната индустрия. Това се дължи на възможността чрез този процес да се преработват различни нискостойностни високомолекулни нефтени суровини до по-ценни продукти като бензин, дизел и леки алкени. Ключовата роля на каталитичния крекинг в нефтопреработването изпъква особено през последните няколко години, тъй като поради дефицита и по-високите цени на леките суровини нефтопреработвателите са принудени да произвеждат екологично чисти моторни горива чрез преработката на суровини с по-висока молекулна маса и по-висока концентрация на хетероатоми и метали. Това определя каталитичния крекинг като основно средство на съвременната рафинерия за производство на висококачествени компоненти за моторни горива, котелно гориво и суровини за нефтохимията.

Основната химична реакция, използвана при процеса каталитичен крекинг, е разкъсване на съдържащите се в тежките нефтени дестилати големи въглеводородни молекули до молекули с по-ниска маса чрез контактуване на суровината с катализатор при високи температури. Първоначалната цел на процеса е била максимално производство на високооктанов бензин, но даже и сега, в условията на свръхпроизводство на бензин в Европа, той продължава да бъде генератор на печалби поради своята гъвкавост и способност да увеличава добива на ценни продукти, като пропен например, чието търсене непрекъснато расте. Ето защо частта на деструктивните процеси в нефтопреработването във водещите страни в света е между 43 – 76 %.

Оптимизацията на промишлената инсталация за каталитичен крекинг е сложна задача, чието решение включва комплексно съчетаване на голям брой зависими и независими променливи. Всяка промяна в дадена комбинация от

оперативните параметри на инсталацията може значително да повлияе върху работата ѝ, а от там и на общата рентабилност на рафинерията. В тази връзка изследването на възможните алтернативи за подобряване на работата на промишлената ККФ инсталация е сложен процес с голям практически интерес. Изборът на подходяща комбинация от оперативни условия трябва да бъде съобразен с ограниченията на инсталацията, изискванията на непрекъснато променящия се пазар, както и със строгите изисквания за качеството на екологично чистите горива. Намирането на оптимума изисква познаване на закономерностите, които свързват разпределението на добивите и качеството на продуктите с работните параметри на инсталацията.

Целта на настоящия дисертационен труд е да предложи някои нови подходи за повишаване на конверсията, добивите и качеството на продуктите, получавани при процеса каталитичен крекинг. За постигане на целта е необходимо да се решат **следните задачи**:

1. Изследвания върху влиянието на химическата природа на суровината от първичен и вторичен произход върху добивите и качеството на крекинг-продуктите и извеждане на модели за експресна оценка на качеството на суровината.
2. Да се изследва влиянието на промяната на свойствата на суровината чрез хидроочистване при различна твърдост върху добивите и качеството на продуктите от процеса ККФ.
3. Изследвания върху произхода на ароматните въглеводороди в крекинг-бензина.
4. Изследвания върху влиянието на базичните азотни съединения в суровината за каталитичен крекинг върху състава на крекинг-бензина.
5. Да се изследва влиянието на технологичните параметри и свойствата на катализатора върху добивите и качеството на крекинг-продукти в промишлена инсталация.

I. Изследване влиянието на химическата природа на суровината от първичен и вторичен произход върху добивите и качеството на крекинг-продуктите и извеждане на модели за експресна количествена оценка на качеството на суровината за ККФ

За да се изследва влиянието на химическата природа на прякодестилатните суровини върху конверсията и добивите на продукти с цел да се изведе модел за предсказването им 11 вакуумни газьола с различен произход и фракционен състав са подложени на каталитичен крекинг в МАТ инсталация. Физикохимичните свойства на изследваните вакуумни газьоли са показани в табл. 1. От данните за плътността, коефициента на пречупване и дестилацията на газьолите по ASTM D2887 (температурата, при която изкипват 50 % от вакуумния газьол) са изчислени молекулната маса и съдържанието на водород чрез корелациите на Гуусенс. Всички суровини са подложени на крекинг върху равновесен промишлен крекингов катализатор със свойства, посочени в табл. 2.

Фишер убедително показва значението на сравняването на суровини при максимален добив на бензин. Сравненията при постоянна конверсия или при постоянен добив на кокс могат да бъдат неубедителни, тъй като всяка суровина има своя характерна оптимална конверсия. Ето защо всички суровини са сравнени при оптималния добив на бензин. За да се получи разпределението на добивите в точката на максимален добив на бензин суровините са крекирани в МАТ инсталация при различни отношения катализатор/суровина и постоянно време на контакт на катализатора със суровината 30 s. За да се илюстрира това, данните за крекинг на вакуумен газьол от Иракски нефт са представени на фиг. 1, така че интерполирането в точката на максимален добив на бензин може лесно да се направи. В този случай от кривите беше интерполиран максимален добив на бензин, получен при 71.2 % конверсия.

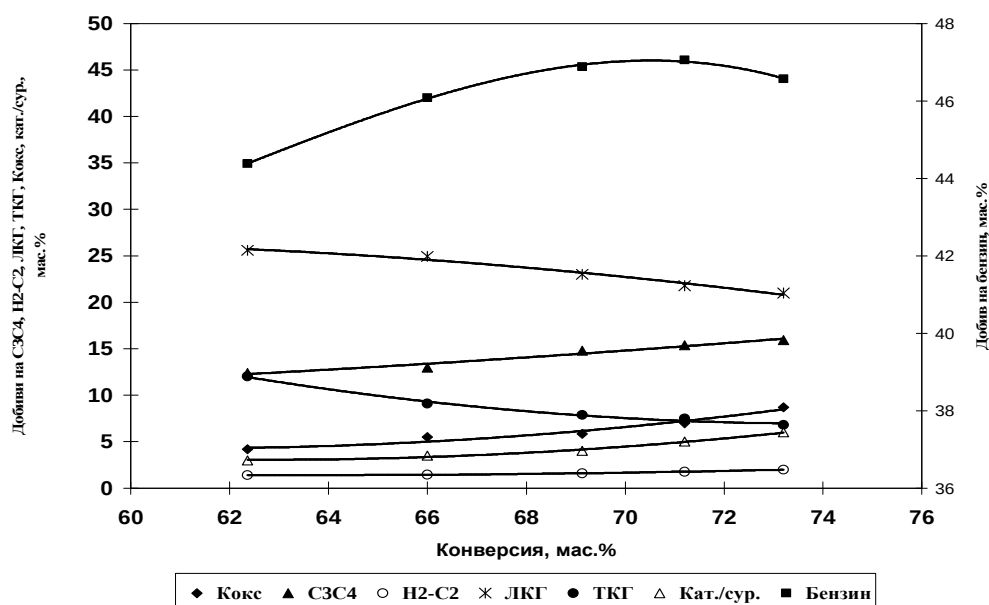
Таблица 1. Физико-химични свойства на суровини за каталитичен крекинг.

Показател	ВГИРТ	ВГЛЕБ	ВГИРЛ	ВГЛС	ВГУТ	ВГИРАК	ВГК	ВГВБ	ВГУ540	ВГУ565	ХОВГУ
Плътност при 20 °C, kg/m ³	0.925	0.9239	0.9197	0.9055	0.9468	0.9183	0.9204	0.938	0.9183	0.9362	0.9020
Молекулна маса	356	370	364	403	355	373	362	376	362	365	368
Коефициент на пречупване при 20 °C	1.5131	1.5095	1.5105	1.5052	1.5357	1.5145	1.5177	1.5280	1.5116	1.5125	1.5047
Общ азот, mg/g	0.134	0.116	0.126	0.160				0.280			0.105
Сяра, %	2.05	2.67	1.75	0.85	2.5	2.18	2.77	2.34	1.39		0.0594
Кокс по Конрадсон, %	0.27	0.15	0.18	0.15	0.20		0.39	0.72			0.10
Ni, ppm	0.59	0.62	0.29	0.18	1.6		0.59	0.28	0.06	0.09	0.03
V, ppm	0.08	0.12	0.07	0.11	0.13		0.13	0.4	0.111	0.106	0.013
Групов състав, %											
алкани	49.3	54.6	52.7	59.0		52.1		38.1	47.3		54.9
арени:											
моноциклени	14.0	14.5	14.0	12.8		13.2		17.2	16.8		24.3
бициклени	10.6	12.2	7.6	7.1		9.9		14.0	9.5		7.1
полициклени	23.6	16.1	23.4	18.2		22.4		26.8	24.2		13.1
смоли	2.5	2.6	2.3	2.9		2.4		3.9	2.2		0.6
Дестилация по ASTM D2887, °C											
10 %	388	393	392	414	395	399	401	373	384	386	373
30 %	415	422	419	441	424	427	419	420	414	418	413
50 %	440	449	444	466	445	450	442	457	442	449	442
70 %	464	476	471	491	464	470	463	483	472	483	473
90 %	492	505	504	521	483	501	494	521	507	524	516
95 %	503	518	515	536	501	505	503	540	521	546	535
H, %	12.3	12.5	12.4	12.6	11.8	12.1	12.5	11.5	12.3	12.5	12.5

Неопределеността при определяне на конверсията обикновено е $\pm 2\%$, а тази за определяне на стойностите на добива на бензин е $\pm 1\%$. Резултатите за всички суровини са представени в табл. 3. Максималните добиви на бензин варират между 43.8 и 52.2 % (ХОВГУ). Тези данни показват, че разпределението на продуктите при каталитичен крекинг се явява функция на произхода и химическата природа на вакуумния газьол.

Таблица 2. Физико-химични свойства на промишлен равновесен катализатор.

Химичен състав		Физични свойства	
Al ₂ O ₃ , %	47.2	Среден размер на катализаторните частици, μm	71
Na ₂ O, %	0.17	Насипна плътност, g/cm ³	0.92
RE ₂ O ₃ , %	1.34	Обем на порите, cm ³ /g	0.30
Fe, %	0.68	Специфична повърхност, m ² /g	66
V, ppm	1074		
Ni, ppm	328		
Конверсия, %	66		

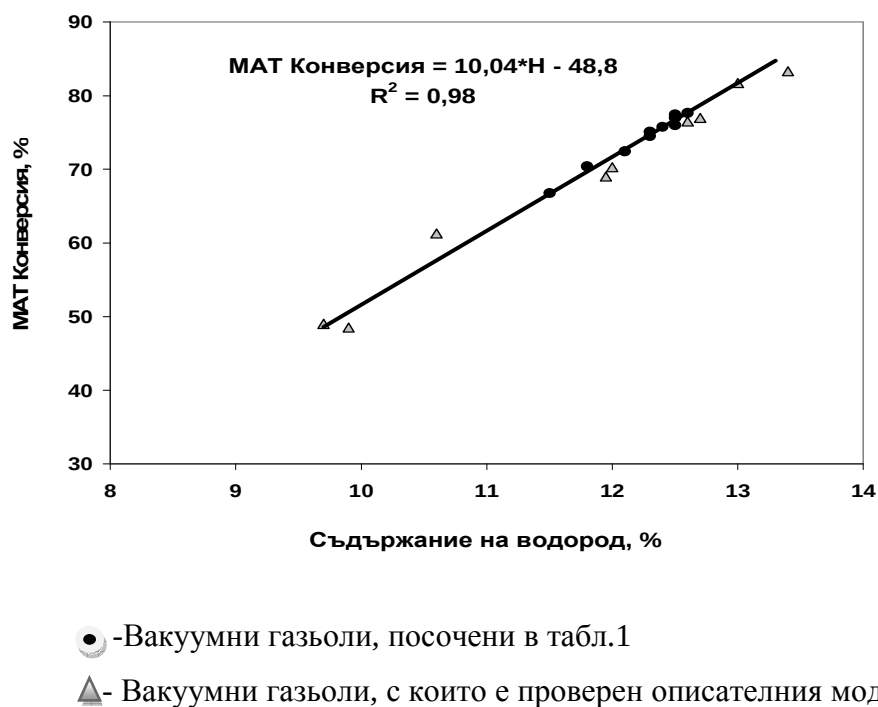


Фиг.1. Зависимост на добивите на крекинг-продукти от конверсията при каталитичен крекинг на вакуумен газьол от иракски нефт.

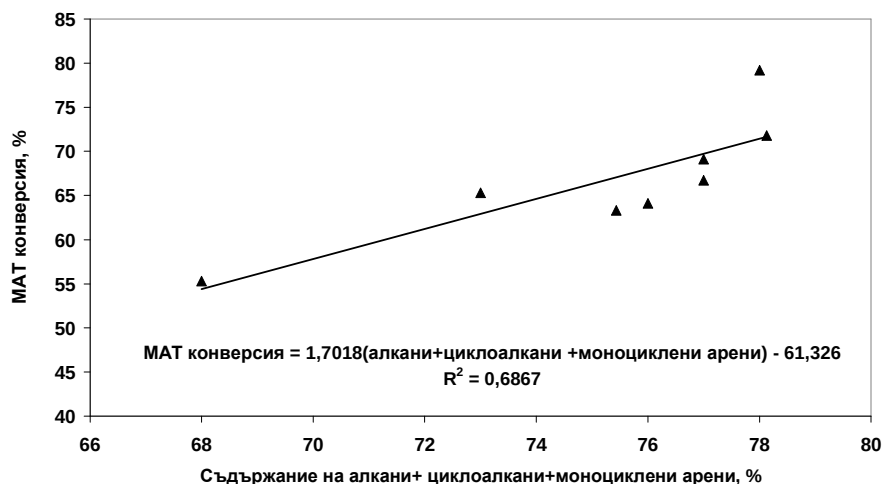
Таблица 3. Добиви на крекинг-продукти.

Суровина	ВГИРТ	ВГЛЕБ	ВГИРЛ	ВГЛС	ВГУТ	ВГИРАК	ВГК	ВГВБ	ВГУ540	ВГУ565	ХОВГУ
Добиви, %											
С2	1.9	1.8	1.9	1.7	2.2	1.7	1.8	2.3	1.9	2.0	1.8
С3,С4	16.5	17.0	17.1	17.2	14.9	15.3	17.2	14.2	16.7	16.8	17.4
Бензин	49.8	50.6	50.1	52.4	46.0	47.2	50.4	42.6	50.5	50.9	51.9
ЛКГ	18.6	18.3	18.6	17.0	20.9	21.4	18.4	23.5	17.9	17.5	17.1
ТКГ	6.3	5.6	5.5	5.1	8.6	7.4	5.5	9.7	6.2	5.9	5.2
Кокс	6.9	6.7	6.8	6.6	7.4	7.0	6.7	7.7	6.8	6.9	6.6
Конверсия, %	75.1	76.1	75.9	77.9	70.5	71.2	76.1	66.8	75.9	76.6	77.7
К/С	4.8	5.0	5.3	5.1	5.7	5.0	4.9	5.8	5.6	5.5	5.1

Висок добив на ценни продукти (бензин) се получава от тези суровини, които имат по-високо съдържание на водород. Тук трябва да се отбележи, че промяната на края на кипене на вакуумния газьол от Уралски нефт от 540 на 565 °С не оказва негативно влияние върху качеството му като суровина за каталитичен крекинг. Тази промяна, обаче, показва възможностите, които съществуват за увеличаване потенциала на суровината за каталитичен крекинг с 3 % спрямо нефта и повишаване рентабилността на нефтопреработването при преработване на Уралски нефт.



Фиг.2. Зависимост на оптималната МАТ конверсия от съдържанието на водород в суровината за каталитичен крекинг.



Фиг.3. Зависимост на оптималната MAT конверсия от съдържанието на алкани+циклоалкани+моноциклени арени в суровината за каталитичен крекинг.

На фиг. 2 и 3 са показани зависимостта на оптималната конверсия от съдържанието на водород и от съдържанието на алкани+циклоалкани и моноциклени арени в суровините. Тези данни показват, че параметърът съдържание на водород във вакуумния газьол характеризира по-добре крекиращата способност на една суровина, отколкото определените от груповия въглеводороден състав съдържание на алкани+циклоалкани и моноциклени арени. На по-късен етап изведената зависимост беше проверена за предсказване на оптималната конверсия на 9 други вакуумни газьоли с различно съдържание на водород, представени допълнително на фиг.2. Тези данни показват, че предложеният описателен модел предсказва задоволително оптималната конверсия, съизмеримо с границите на неопределеността на лабораторния метод MAT за определянето и. Беше установено, че добивите на продукти, получени от всички суровини върху използвания равновесен катализатор, корелират с оптималната конверсия. Зависимостта на добивите на продукти от оптималната конверсия в задоволителна степен може да бъде описан чрез линейна функция.

Изведените уравнения за предсказване на добивите на продукти, като функция от оптималната конверсия са представени по-долу.

Добив

$$\text{Бензин} = 0.84 * \text{конверсия} - 13.3$$

$$\text{C3,C4} = 0.32 * \text{конверсия} - 7.6$$

$$\text{Кокс} = 15.2 - 0.11 * \text{конверсия}$$

$$\text{ЛКГ} = 59.73 - 0.55 * \text{конверсия}$$

$$\text{ТКГ} = 100 - \text{ЛКГ} - \text{конверсия (по дефиниция)}$$

Получените зависимости бяха проверени и спрямо 2 суровини, които не са включени в набора от данни от табл. 1 и фиг. 2. Това са вакуумни газьоли А и Б, използвани като суровина за каталитичен крекинг в Европейска рафинерия (табл. 4.). От таблицата се вижда, че съответствието между експериментално установени и предсказани добиви и конверсии е задоволително за тези две суровини. Тези данни показват, че задоволително предсказване на добивите в ККФ може да бъде направено само на базата на плътността, рефракцията и температурата, при която дестилират 50 % от вакуумния газбол по ASTM D2887.

Качеството на дадена суровина за каталитичен крекинг се определя не само от разпределението на продуктите, които могат да се получат от нея, но и от качеството на получените продукти. Октановото число на получения крекинг-бензин е от особено значение при определяне на икономиката на една инсталация за каталитичен крекинг. В настоящата работа беше определен по газхроматографски метод въглеводородния състав на бензин, получен при крекинг на суровините ВГУ540, ХОВГУН, суровина А и Б. Данните за въглеводородния състав и октановите числа на крекинг-бензините, получени от ВГОУН, ХОВГУН и суровините А и Б, са представени в табл. 5. Тези данни

показват, че при хидроочистване на даден вакуумен газьол, получения крекинг-бензин има по-високо съдържание на изоалкани, циклоалкани и по-ниско съдържание на арени и алкени и идентично октаново число с това на бензина, получен при крекинг на прякодестилатен ВГО. Данните за октановото число и въглеродородния състав на бензините, получени от суровини А и Б, показват, че охарактеризирането на суровината чрез съдържание на водород или чрез групов въглеродороден състав не е достатъчно надежден индикатор за предсказване на октановото число на крекинг-бензина.

Груповите въглеродородни състави на суровините А и Б не се различават съществено, но независимо от това се наблюдават съществени различия във въглеродородните състави и октановите числа на получените от тях крекинг-бензини. Ако се сравнят например груповите състави на суровините ВГУ540 и ХОВГУ540 то може да се види, че в резултат на хидроочистването се увеличава съдържанието на алкановите и циклоалкановите въглеродороди с 7.6 % и на моноциклените арени с 7.5 %. Независимо от това, обаче, октановото число на получените от тях крекинг-бензини практически не се различава. Данните за груповите въглеродородни състави на крекинг-бензините, получени от суровини А и Б, предполагат, че съдържанието на нормални алкани в двете суровини е различно, което води до различно съдържание на нормални алкани в крекинг-бензина и от там на различно октаново число. Различното съдържание на нормални алкани в суровините, очевидно оказва влияние върху относителния дял на реакциите на циклизация и водороден пренос в процеса на каталитичен крекинг на суровините А и Б, което води до различно съдържание на циклични въглеродороди (арени и циклоалкани) в крекинг-бензина, получаван от тях.

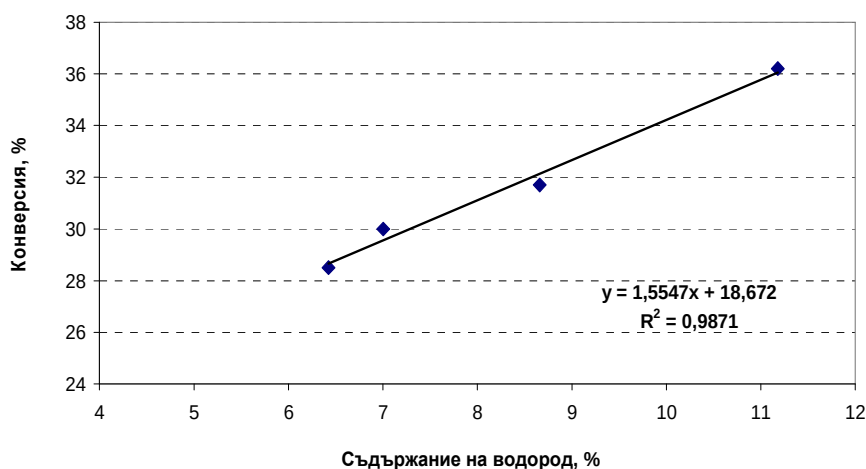
Таблица 4. Физико-химични свойства на суровини за каталитичен крекинг.

Показател	Суровина А		Суровина Б	
Плътност при 20 °C, kg/m ³	0.9149		0.9105	
Молекулна маса	354		353	
Коефициент на пречупване при 20 °C	1.5155		1.5125	
Основен азот, mg/kg			271	
Анилинова точка, °C	75.2		75.8	
Сяра, %	2.15		0.33	
Кокс по Конрадсон, %	0.65		0.33	
Вискозитет при 98.9 °C	6.53		6.01	
Структурен групов състав ¹				
Алканови части, %	53.7		55.4	
Циклоалканови части, %	29.8		28.2	
Аренови части, %	16.5		16.4	
Н, изчислен по корелацията на Гуусенс, %	11.9		12.0	
Добиви, %	Предсказани	Експериментално установени	Предсказани	Експериментално установени
C2	2.2	2.1	2.2	2.0
C3,C4	15.0	15.4	15.3	16.1
Бензин	46.1	47.2	46.9	48.9
ЛКГ	20.8	20.1	20.3	19.0
ТКГ	8.5	7.9	8.0	6.9
Кокс	7.4	7.3	7.3	7.1
МАТ конверсия, %	70.7	72.0	71.7	74.1
Дестилация по ASTM D2887, °C				
НК	191		175	
10 %	329		319	
30 %	397		393	
50 %	436		434	
70 %	471		469	
90 %	521		512	
95 %	549		549	
¹ Изчислен е съгласно корелацията на Риизи и Дауберт				

Таблица 5. Групов въглеродороден състав и октаново число на бензин.

Показател	Суровина А	Суровина Б	ВГОУН	ХОВГУ	
				образец 1	образец 2
Конверсия, %	67.5	69.8	68.4	72.4	76.5
н-алкани, %	4.8	6.5	4.0	4.0	4.1
изо-алкани, %	32.3	33.7	34.3	36.7	37.7
арени, %	36.2	32.8	34.0	31.8	33.0
циклоалкани, %	9.7	9.2	9.6	10.2	9.9
алкени, %	17.0	17.8	18.1	17.3	15.3
ГХ ИОЧ	90.2	87.6	90	89.6	89.7
ГХ МОЧ	80.6	78.4	80.8	80.4	80.7

Изследванията върху химическата природа на вторичните фракции с високо съдържание на арени със свойства резюмирани в табл. 6, показаха, че тяхната конверсия зависи от съдържанието им на водород (фиг.4). Изведеният описателен модел за предсказване на конверсията на прякодестилатните вакуумни газьоли на база съдържанието на водород се оказа неприложим за вторичните газьоли с високо съдържание на арени (табл. 7). Това различие предполага, че разпределението на водорода, което определя реакционната способност на суровината във вторичните газьоли се различава значително от това на прякодестилатните газьоли.



Фиг.4. Зависимост на конверсията от съдържанието на водород в крекираната фракция.

Таблица 6. Физико-химични свойства на вторични фракции с високо съдържание на арени и добиви на продукти.

Показател	ТПС	Шлам	ТКГ	ЛКГ
Плътност при 20 °C, kg/m ³	1.081	1.072	0.990	0.918
Коефициент на пречупване при 20 °C	1.6414	1.6337	1.5763	1.5219
Вискозитет при 98.8 °C, mm ² /s	5.49	2.43	1.23	1.41
Сяра, %	0.25	0.3	0.15	0.03
Дестилация по ASTM D2887, °C				
НК	144	262	200	151
5%	199	323	238	181
10%	203	339	249	194
30%	210	366	280	218
50%	241	391	302	231
70%	307	418	324	250
90%	439	465	438	275
95%	492	485	359	288
КК	548	533	397	336
С _A , изчислен по корелацията на Total, %	77.3	80.9	58.7	32.1
Н, изчислен по корелацията на Total, %	7.0	6.4	8.7	11.2
Добиви, %				
С2, С3, С4	11.9	11.0	17.6	22.8
Бензин	6.3	4.4	8.0	10.9
ЛКГ	58.3	26.9	62.5	60.1
ТКГ	6.6	29.4	4.6	2.3
Шлам	4.7	15.2	1.2	1.4
Кокс	12.2	13.1	6.1	2.5
Конверсия, %	30.4	28.5	31.7	36.2

Таблица 7. Предсказани и експериментално определени конверсии.

Тествана фракция	Експериментално определена конверсия, %	Конверсия, предсказана чрез корелацията в настоящата работа, %	Конверсия, предсказана чрез корелацията в [149], %
ЛКГ	36.2	36.0	63.7
ТКГ	31.7	32.1	38.6
Шлам	28.5	28.7	15.5
ТПС	30.4	29.6	21.5

II. Изследване на влиянието на твърдостта на режима в секцията за хидроочистване на суровината върху конверсията и добивите на продукти от каталитичен крекинг

За да се проследи влиянието на твърдостта на режима в секцията за хидроочистване на суровината за ККФ са проведени изследвания в промишлена и лабораторна МАТ инсталация. В изследването е използван типичен тежък вакуумен газьол, дестилиран от Уралски нефт. В табл. 8 са представени свойствата на ВГ, НХТВГ и ВХТВГ, подложени на крекинг експерименти. Промислените и лабораторни експерименти бяха проведени върху равновесен крекингов катализатор със свойства, посочени в табл. 9.

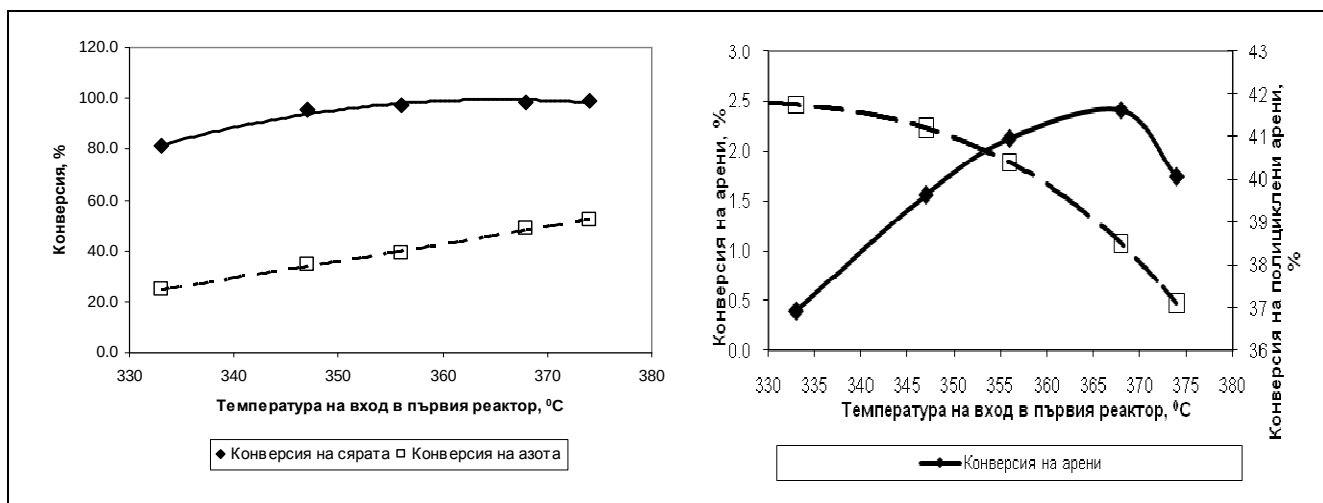
Един от основните параметри, определящ добивите и качеството на крекинг-продуктите, е качеството на суровината за каталитичен крекинг, а именно съдържащите се в нея серни и азотни съединения, аренови въглеводороди, кокс по Конрадсон и тежки метали (V, Ni и др.). Хидроочистването на суровината за каталитичен крекинг може да работи при различна твърдост на режима в зависимост от поставените цели за съдържание на сяра в продуктите. На фиг. 5 е представено изменението на конверсията на серните и азотните съединения от температурата на вход в хидрообезсервация реактор. Вижда се, че при температури над 360 °C на вход в реактора и обемна скорост от 1.29 h⁻¹ се постига над 98 % конверсия на серните съединения и над 45 % конверсия на азотните съединения в суровината за ККФ. Значително по-ниската степен на конверсия на азотните съединения от суровината за каталитичен крекинг се дължи на факта, че по-голямата част от азотните съединения във вакуумния газьол трудно се хидроочистват, тъй като представляват полициклични аренови структури със пространствено запречен хетеро цикъл.

Таблица 8. Свойства на суровини за каталитичен крекинг.

Показател	ВГ	НХТВГ	ВХТВГ
Относителна плътност при 15 °C	0.9187	0.9016	0.8996
Съдържание на сяра, %	1.50	0.1505	0.0351
Съдържание на азот, ppm	1100	720	500
Коефициент на пречупване при 20 °C	1.5103	1.5010	1.4999
Кокс по Конрадсон, %	0.32	0.12	0.05
Ni, ppm	0.12	0.06	0.05
V, ppm	0.37	0.13	0.012
Кинематичен вискозитет при 98.9 °C, mm ² /s	7.66	6.35	6.46
Съдържание на арени			
моноциклени, %	18.96	26.44	25.32
бициклени, %	9.76	6.45	6.71
полициклени, %	10.84	5.83	6.38
Общо арени, %	39.56	38.72	38.41
K _w	11.83	12.07	12.06
Молекулна маса, изчислена по корелацията на Гуусенс	379	365	366
Съдържание на водород, изчислено по корелацията на Гуусенс, %	12.4	12.7	12.8
Съдържание на въглерод в аренови въглеводороди изчислено по корелацията на Dhulesia, %	16.2	14.3	13.3
Предшественици на бензина, изчислени по корелацията на Стратиев, %	77.7	80.3	81.2
Фракционен състав по ASTM-D1160, °C			
5%	374	359	361
10%	397	380	381
50%	454	440	440
90%	528	511	515
95%	548	532	537

Таблица 9. Свойства на равновесен крекинг катализатор, експлоатиран в промишлена инсталация за ККФ.

Химичен състав		Физични свойства	
Al ₂ O ₃ , %	40.2	Среден размер на частиците, μm	81
Na ₂ O, %	0.13	Насипна плътност, g/cm ³	0.88
RE ₂ O ₃ , %	1.90	Повърхност на матрицата, m ² /g	56
Fe, %	0.56	Специфична повърхност, m ² /g	165
V, ppm	25		
Ni, ppm	195		
Конверсия, определена в ACE, %	74		

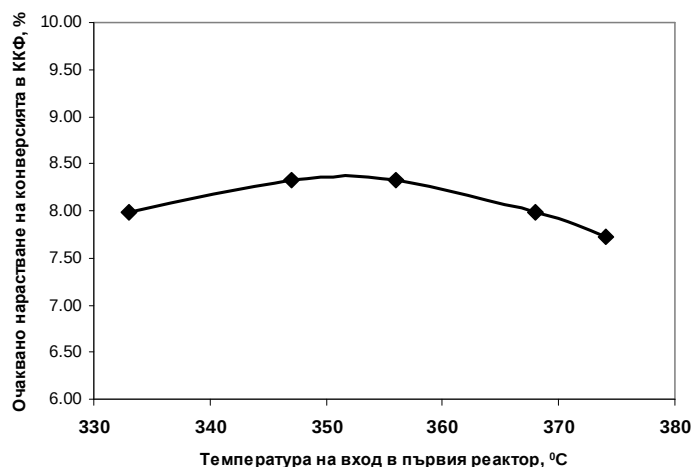


Фиг. 5. Изменение на конверсията на серните, азотните съединения ароматите в суровината за каталитичен крекинг с повишаване на температурата на вход хидроочистващия реактор при обемна скорост 1.29 h^{-1} .

На фиг. 5, също така, е представено изменението на конверсията на ароматните въглеводороди от вакуумния газьол от Уралски нефт в процеса на хидроочистване при промяна в температурата на вход в първия реактор. За наблюдавания диапазон от температури се вижда, че конверсията на ароматните въглеводороди е незначителна и преминава през максимум при температура около $365\text{-}370^\circ\text{C}$, дължащ се на факта, че хидрирането на ароматите е термодинамично ограничено при високи температури. От друга страна конверсията на полициклените ароматни въглеводороди се понижава непрекъснато за целия изследван температурен диапазон.

При хидротретирането на вакуумния газьол от Уралски нефт, както може да се види от данните в таб. 8 и фиг. 5, полициклените аромати се насищат до моноциклени, а хидрирането на моноциклените аромати до циклоалкани е пренебрежимо малко при условията на провежданото изследване.

На фиг. 6 е посочено как се променя съдържанието на моноциклени арени, респективно съдържанието на бензинови предшественици в резултат на хидроочистване на вакуумния газьол от Уралски нефт при различна твърдост на режима. От тези данни се вижда, че очакваното повишаване на конверсията при каталитичен крекинг се променя незначително с повишаване на температурата, при която протича хидроочистването на вакуумния газьол. Предвид мащабите на една промишлена инсталация за каталитичен крекинг и точността на определяне на добивите на крекинг-продуктите в промишлени условия може да се отбележи, че очакваното изменение в конверсията е съизмеримо с ежедневните флуктуации в конверсията на суровината, т.е промяната на твърдостта на режима при хидроочистването на вакуумния газьол не води до промяна в съдържанието на бензинови предшественици в хидроочистената суровина.



Фиг.6. Очаквано нарастване в конверсията на суровината за каталитичен крекинг в зависимост от температурата на вход при обемна скорост 1.29 h^{-1} .

Промяната на твърдостта на режима в инсталацията за хидроочистване на суровината за каталитичен крекинг води до снижаване на съдържанието на сяра и азот, но не оказва съществено влияние върху съдържанието на бензинови

предшественици в хидроочистения вакуумен газьол. Известно е, че реакционната способност на един вакуумен газьол като суровина за каталитичен крекинг се определя основно от съдържащите се в него бензинови предшественици и базични азотни компоненти. Следователно наличието на промени в добивите и качеството на продуктите, получавани при каталитичен крекинг на хидроочистен вакуумен газьол, получен при различна твърдост на хидроочистване ще се дължат главно на различното съдържание на азот в хидроочистената суровина за каталитичен крекинг за изследвания диапазон от температури в хидроочистващия реактор.

В табл. 10 са представени данни от работата на промишлена инсталация за каталитичен крекинг при преработване на нехидроочистен и хидроочистен при различна твърдост вакуумен газьол. От тези данни се вижда, че хидроочистването на вакуумния газьол води до увеличаване на конверсията, а по-високата твърдост на процеса също води до повишаване на конверсията, макар и в по-малка степен. Селективността към производство на бензин е еднаква и за трите изследвани случая, но трябва да се отбележи, че каталитичният крекинг на нехидроочистения вакуумен газьол е проведен при по-ниска температура. Известно е, че с повишаване на температурата се понижава селективността на катализатора към производство на бензин. Следователно при еднакви други условия селективността към производство на бензин ще бъде по-ниска при каталитичен крекинг на нехидроочистен вакуумен газьол. Селективността към производство на кокс е по-висока, когато се крекира нехидроочистен вакуумен газьол. Това означава, че разликата в конверсиите ще стане по-голяма от 2 % ако ККФ инсталацията работи с двете суровини при лимитиращите параметри на оборудването като температура в реактора и капацитет на въздушния компресор. Данните за добивите на продукти показват, че по-високата конверсия, наблюдавана при каталитичен крекинг на

хидроочистен при висока твърдост вакуумен газьол спрямо тази на хидроочистения при ниска твърдост вакуумен газьол се дължи на по-високи добиви ППФ, ББФ и бензин. Тези данни показват, че реакционната способност на НХТВГ е по-ниска и са необходими по-твърди условия за да се постигне нивото на конверсия, получавано при крекинг на ВХТВГ. Повишаването на твърдостта на режима на хидроочистване на суровината за ККФ оказва негативно влияние върху добива на дизелова фракция. Нехидроочистеният вакуумен газьол показва 23 % селективност към производство на дизелова фракция, докато тази селективност при каталитичен крекинг на хидроочистен вакуум газьол е около 18 %.

Таблица 10. Технологични параметри в инсталацията за ККФ и добиви на крекинг-продукти.

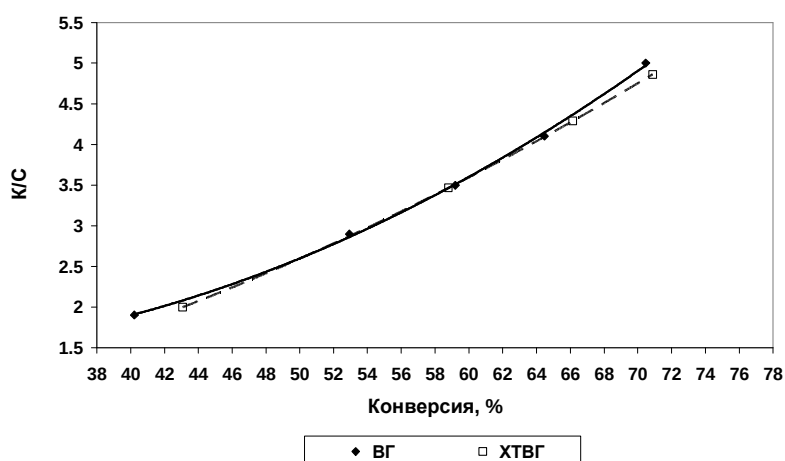
Технологични параметри	ВГ	НХТВГ	ВХТВГ
Разход на суровина, t/h	116	181	181
Разход на рецикл, t/h	2.4	2.0	2.0
Температура в реактора, °C	525	537	536
Температура на суровината, °C	259	319	314
Температура на плътната фаза на регенератора, °C	668	671	671
Температура на разредената фаза на регенератора, °C	679	682	682
Разход на въздух, Nm ³ /h	84900	117100	114700
К/С	8.9	8.2	8.3
Време на контакт, s	2.7	2.3	2.2
Делта кокс	0.59	0.55	0.55
Нетни добиви на продукти, %			
C ₂ -	4.1	4.0	3.7
C ₃	7.3	7.9	8.0
C ₄	14.0	14.8	15.0
C ₅ – 210°C	48.2	49.2	49.4
Фракция 210–360°C	18.3	14.6	14.3
Шлам (над 360 °C)	3.1	5.1	5.0
Кокс	5.0	4.4	4.6
Конверсия, %	78.6	80.3	80.7
Селективност по бензин, %	61	61	61
Селективност по кокс, %	6.4	5.5	5.7
Селективност по дизелова фракция, %	23.3	18.2	17.7

В табл. 11 са посочени въглеводородният състав на ББФ, физикохимичните свойства и въглеводородният състав на бензина. От тези данни се вижда, че при хидроочистване и увеличаване на неговата твърдост се повишава отношението изобутан/бутени, което е индикатор за увеличаване на относителния дял на реакциите на водороден пренос. Анализът на бромното число на пробите крекинг-бензин показва същата тенденция към понижаване с хидроочистване на суровината за каталитичен крекинг и увеличаване на неговата твърдост, каквато се наблюдава при отношението изобутан/бутени. Тези резултати потвърждават, че в резултат на хидроочистването на вакуумния газьол и увеличаване на неговата твърдост се увеличава относителния дял на реакциите на водороден пренос.

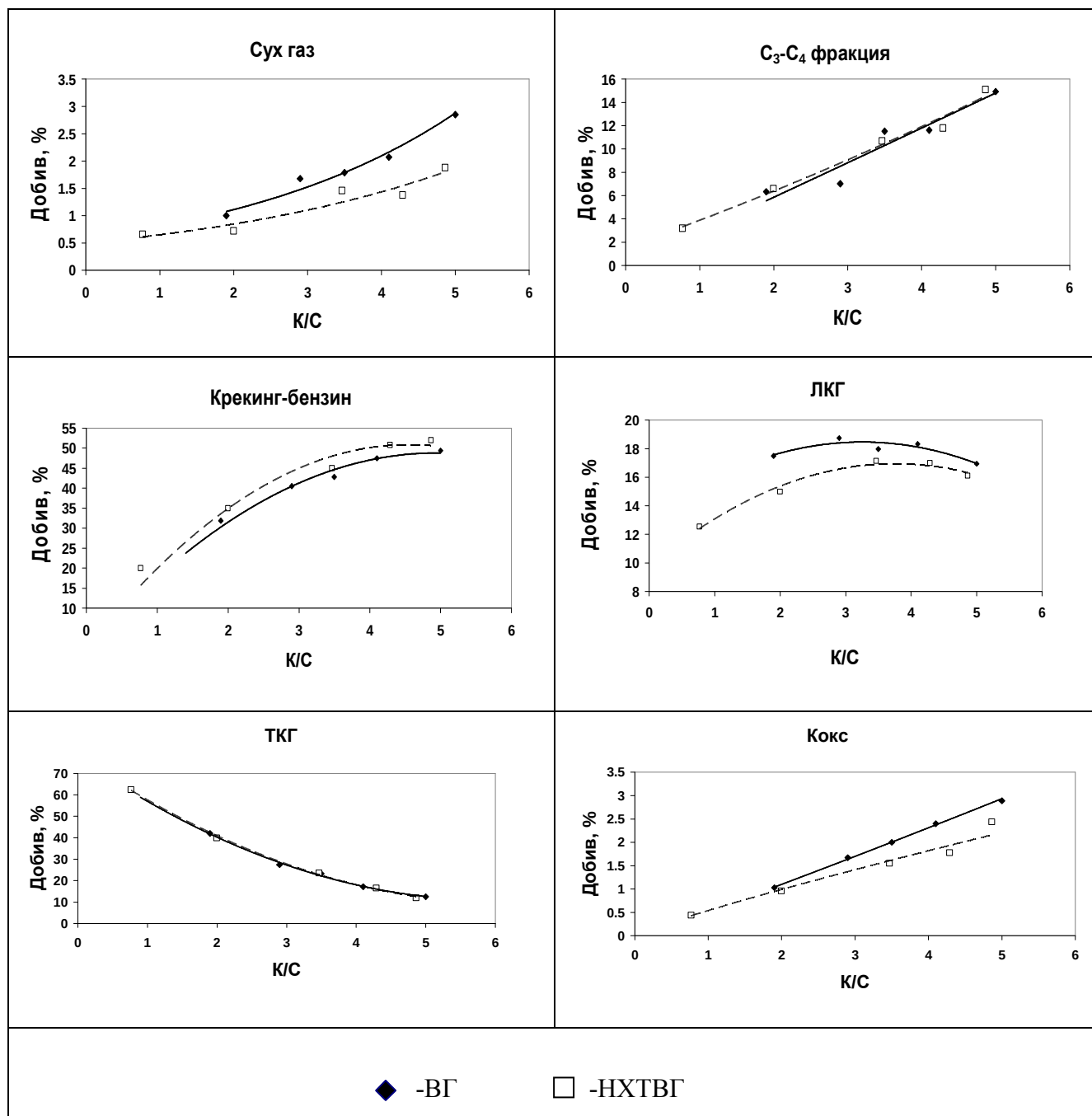
Таблица 11. Свойства на ББФ и бензин.

Показател	ВГ	НХТВГ	ВХТВГ
ББФ			
C3, % об.	0.5	1.5	1.5
i-C4H10, % об.	29.4	36.2	38.4
n-C4H10, % об.	8.4	7.5	7.9
2tr-C4H8, % об.	15.8	13.3	13.4
1-C4H8, % об.	14.4	14.6	14.3
i-C4H8, % об.	15.8	16.2	14.8
2cis-C4H8, % об.	11.2	9.2	9.1
2,3C4H6, % об.	0.4	0.4	0.3
C5, % об.	4.1	1.1	0.3
i-C ₄ /C ₄ =	0.51	0.68	0.74
Бензин			
Относителна плътност при 20 °C	0.741	0.740	0.736
Дестилация ASTM D86, °C			
НК	38	34	38
10%	53	53	53
50%	92	91	89
90%	170	170	165
КК	205	201	198
Съдържание на сяра, %	0.16	0.0079	0.0013
ИОЧ	93.1	93.7	93.2
МОЧ	81.0	81.4	81.6
Бромно число, gBr ₂ /100 g	61.6	59.7	52.7

Тъй като промишлената инсталация не позволява вариране на работните условия в широк диапазон бяха проведени крекинг-експерименти с нехидроочистен и хидроочистен при ниска твърдост вакуумен газьол в лабораторна МАТ инсталация. Зависимостта на конверсията от отношението катализатор/суровина е представена на фиг. 7. Тези данни показват, че при ниски отношения катализатор/суровина трудно не се наблюдава разлика в реакционната способност между хидроочистения и нехидроочистения вакуумен газьол. При отношения катализатор/суровина над 4.0 максималната разлика в конверсиите не надхвърля 2 %. Подобна разлика в конверсиите на нехидроочистения и хидроочистен вакуумен газьол беше наблюдавана и в промишлена инсталация за ККФ (табл.10). При каталитичен крекинг на нехидроочистен вакуумен газьол се получават по-високи добиви на сух газ, кокс и ЛКГ за сметка на по-ниския добив на бензин (фиг. 8). Както в промишлени, така и в лабораторни условия, се потвърждава по-високата селективност към производство на кокс и дизелова фракция и по-ниската селективност по бензин, когато се подложи на каталитичен крекинг нехидроочистен вакуумен газьол.



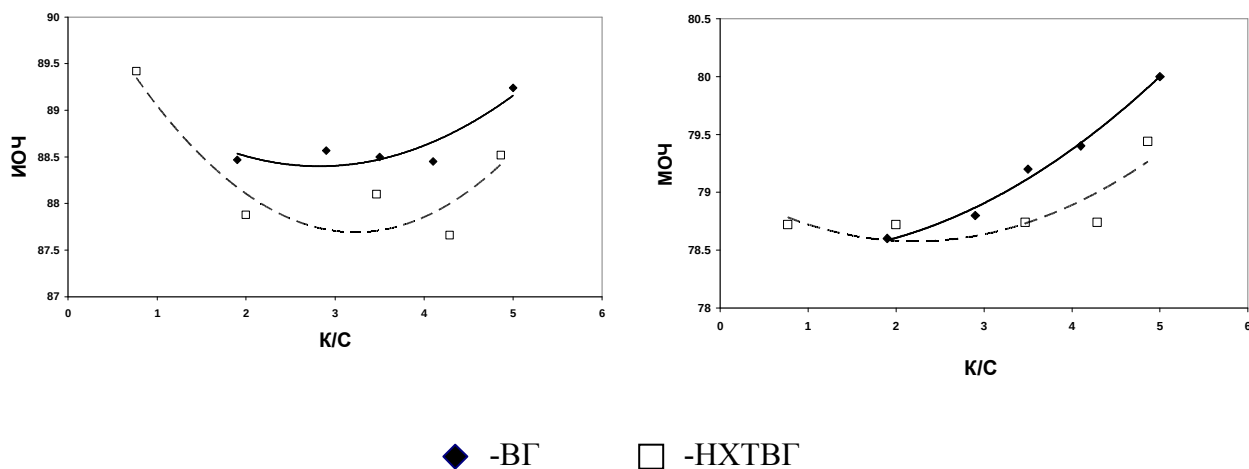
Фиг.7. Зависимост между конверсията и К/С.



Фиг. 8. Добиви на продукти като функция от К/С при каталитичен крекинг на ВГ и НХТВГ.

При каталитичен крекинг на нехидроочистения вакуумен газьол при еднакви условия се получава бензин с по-високо октаново число по двата метода: изследователски и моторен (фиг. 9). Тези изводи могат да се

направят и за промишлена инсталация ако температурата в реактора не е различна, когато се подлагат на каталитичен крекинг нехидроочистен и хидроочистен газьол. Резултатите от лабораторните изследвания върху каталитичен крекинг на нехидроочистен и хидроочистен вакуумен газьол потвърдиха наблюденията от работата на промишлена инсталация независимо от това, че лабораторната МАТ инсталация е снабдена с катализатор в неподвижен слой катализатор, докато промишлената инсталация е снабдена с лифт-реактор и времето на контакт на суровината с катализатора е около 2 секунди за разлика от лабораторната инсталация, където времето на контакт е 30 секунди. Лабораторната МАТ инсталация може с успех да се използва за оценка на влиянието на качеството на суровината върху добивите и качеството на продуктите, получавани и в промишлени условия.



Фиг.9. Зависимост на ИОЧ и МОЧ на крекинг-бензина от К/С

III. Повишаване на добивите и качеството на продуктите от каталитичен крекинг чрез прилагане на Арошифт процес

Хидроочистването на суровината за каталитичен крекинг е отличен способ за получаване на бензин и дизелово гориво с ниско съдържание на сяра. Постигането на ултра-ниски нива в продуктите от каталитичен крекинг (бензин и дизелови фракции) обикновено се осъществява чрез повишаване на твърдостта на режима в секцията за предварителна хидроочистка на суровината. Това оказва неблагоприятно влияние върху качеството на суровината за каталитичен крекинг, тъй като хидрирането на полициклените арени е ограничено при високи температури поради термодинамични причини. За да се избегне понижаването на конверсията и добивите на продукти в инсталацията за каталитичен крекинг при висока твърдост в секцията за хидроочистване на суровината фирма Haldor Topsøe са разработили технология Арошифт процес, състояща се в хидриране на полиарените до моноарени. В дисертационния труд е изследвано прилагането на тази технология към промишлена инсталация за ККФ, преработваща вакуумен газьол от Уралски нефт. В лабораторни условия на Арошифт процес е подложен хидротретиран при висока твърдост вакуумен газьол. Двете суровини ХТВГ и АРВГ със свойства, представени в табл.12, са подложени на каталитичен крекинг върху равновесен катализатор (табл.13) в лабораторна инсталация в кипящ слой АСЕ при следните условия: температура на реакция: 531 °С, време на контакт – 6 s, количество катализатор в реактора – 9 g. За да се построят кривите на добивите като функция от конверсията отношението катализатор/суровина беше варирано в границите 3÷9. В резултат на третирането на ХТВГ в инсталацията на процеса Арошифт се постига понижаване на полициклените аренови въглеводороди с 19.2 %, което е съпроводено с понижаване на плътността и увеличаване съдържанието на водород.

Таблица 12. Свойства на изследваните вакуумни газьоли - ХТВГ и АРВГ.

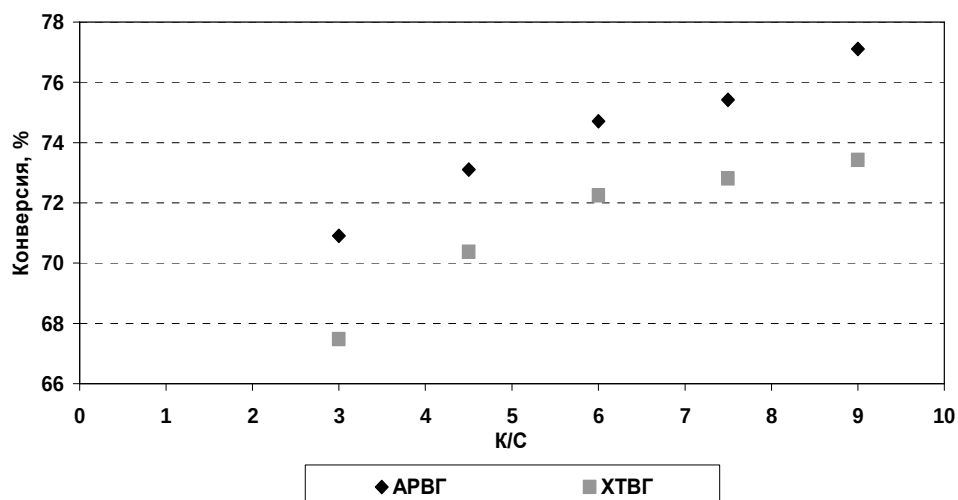
Показател	ХТВГ	АРВГ
Относителна плътност при 15 °C	0.9022	0.8997
Сяра, %	0.0594	0.0509
Моноциклени арени, %	26.7	30.9
Бициклени арени, %	7.1	6.0
Полициклени арени, %	8.5	6.6
Н, изчислен по корелацията на Гуусенс, %	12.62	12.70
Никел, ppm	0.1	0.1
Ванадий, ppm	0.1	0.1
Желязо, ppm	0.1	0.1
Дестилация ASTM-D1160, °C		
НК	265	253
10 %	404	396
30 %	431	428
50 %	452	451
70 %	470	472
90 %	500	500
95 %	507	509

Таблица 13. Свойства на промишлен крекинг катализатор.

Химичен състав		Физични свойства	
Al ₂ O ₃ , %	41.5	Среден размер на частиците, μm	76
Na, %	0.17	Насипна плътност, g/cm ³	0.94
RE ₂ O ₃ , %	1.38	Спец. повърхност на матрицата, m ² /g	50
Fe, %	0.56	Специфична повърхност, m ² /g	134
V, ppm	229	Размер на елементарната клетка, nm	2.428
Ni, ppm	64		

Конверсията на АРВГ е по-висока с около 3 % при всички изследвани К/С (фиг. 10). От промяната на добивите като функция от конверсията (фиг.11) се вижда, че намаляването на съдържанието на полициклени арени в суровината за каталитичен крекинг води до по-ниска дезактивация на катализатора вследствие на по-ниското коксообразуване. По-ниската дезактивация на катализатора оказва влияние върху неговата селективност променяйки отношението на реакциите на първичен водороден пренос спрямо реакциите на крекинг по β-

правилото, което води до стабилизация на продуктите с по-голяма молекулна маса. Ето защо при крекинг на АРВГ, освен повишаване на конверсията се наблюдава и повишаване на селективността към бензин за сметка на по-ниската селективност към газови продукти (сух газ и C_3 - C_4 фракция).

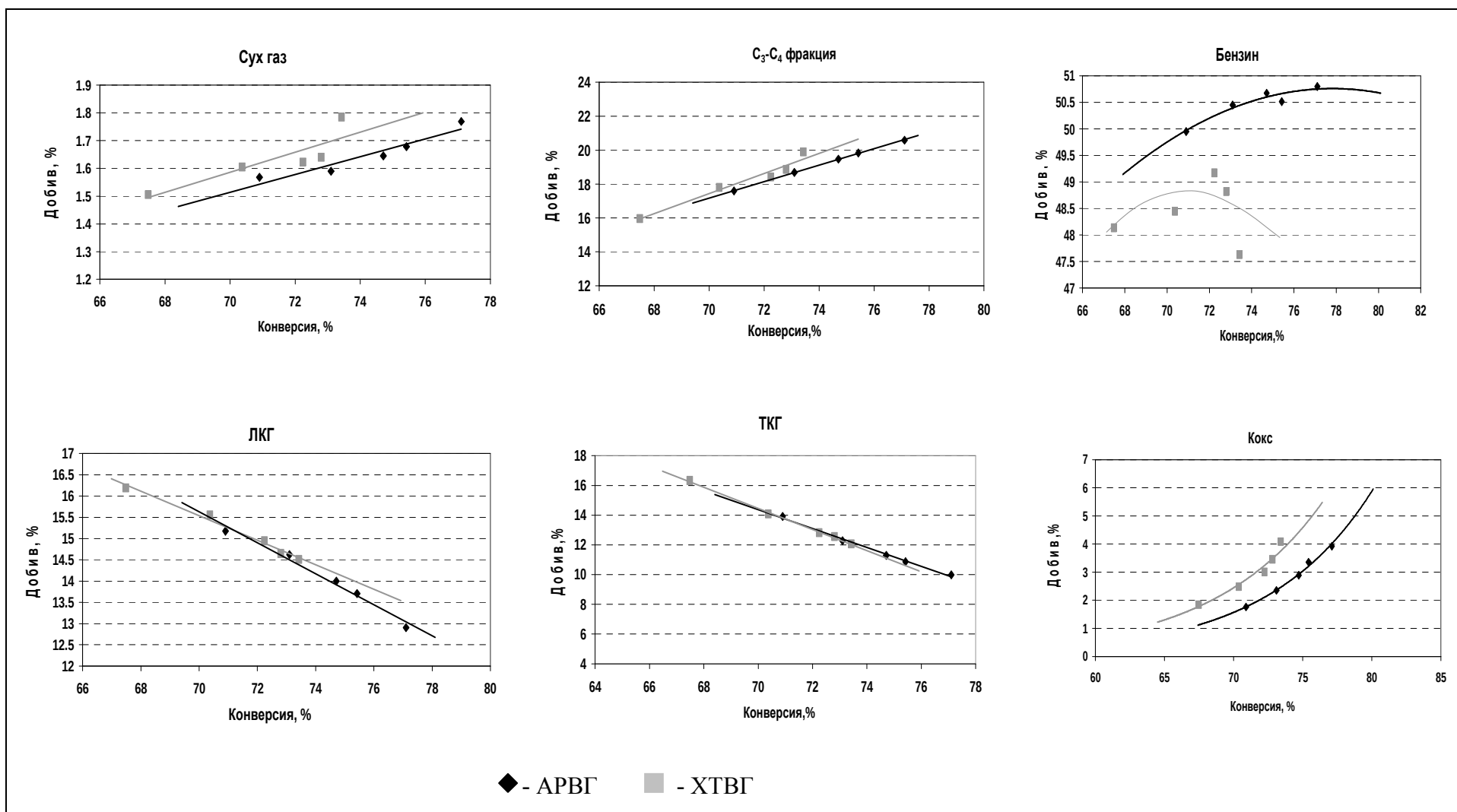


Фиг.10. Зависимост на конверсията от отношението катализатор/суровина.

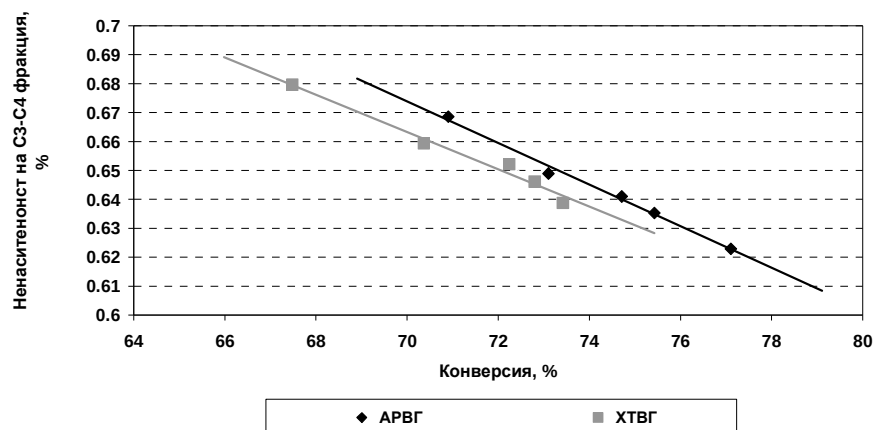
Стойността на конверсията, при която се наблюдава свръхкрекинг се измества към по-високи стойности, когато се крекира АРВГ (фиг. 11) Установи се, че повишаването на бензинови предшественици в АРВГ спрямо изходния ХТВГ с 3 % води до повишаване на неговата оптимална конверсия с около 3 %.

Ненаситеността на C_3 - C_4 фракцията, получена при крекинг на АРВГ е по-висока (фиг.12), тъй като вследствие на по-ниската дезактивация на катализатора при крекинг се потискат реакциите на вторичен водороден пренос.

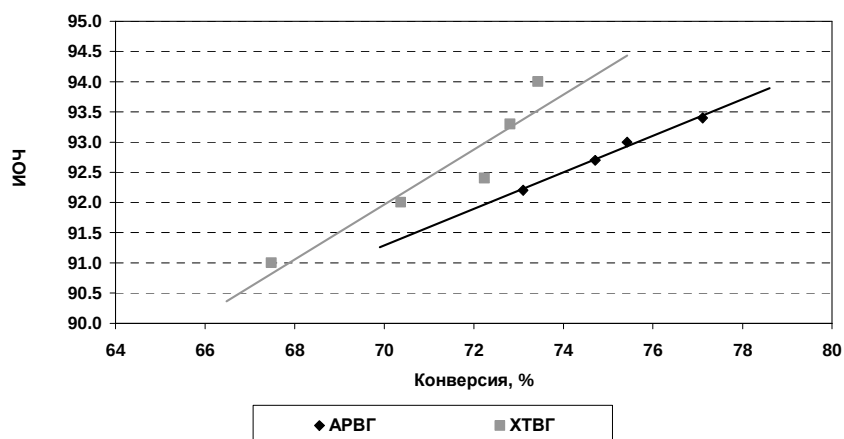
При еднаква конверсия октановото число на бензина, получен при крекинг на ХТВГ е по-високо от това на бензина, получен при крекинг на АРВГ (фиг.13 и 14).



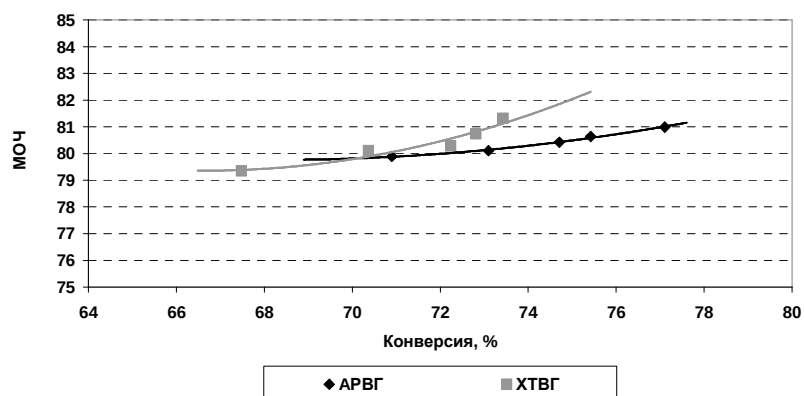
Фиг.11. Разпределение на добивите на крекинг-продукти в зависимост от конверсията.



Фиг.12. Зависимост на съдържанието на ненаситени въглеводороди в C₃-C₄ фракция от конверсията.



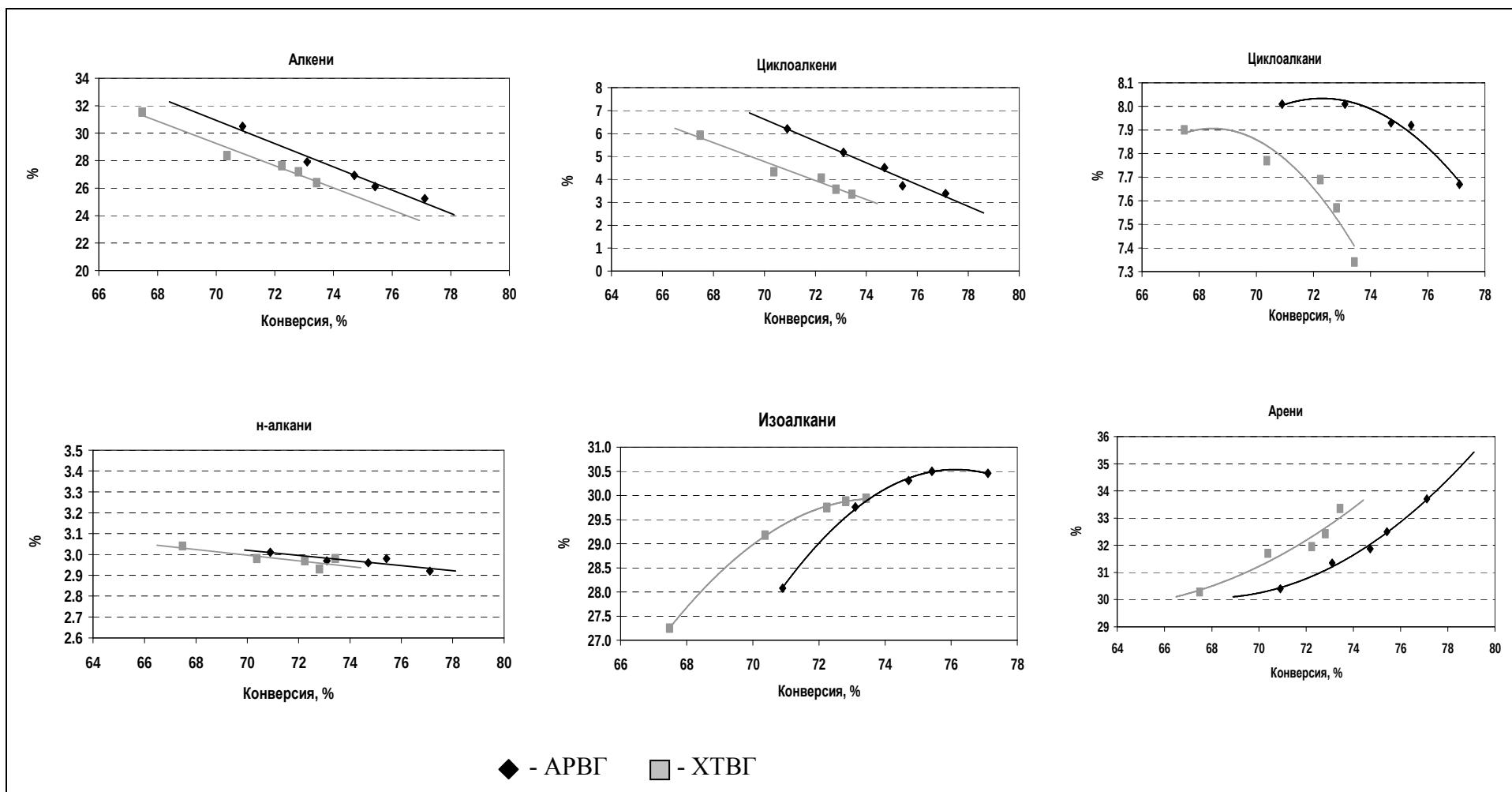
Фиг.13. Зависимост на ИОЧ на крекинг-бензина от конверсията.



Фиг. 14. Зависимост на МОЧ на крекинг-бензина от конверсията.

Подобно на C_3 - C_4 фракция ненасытеността на крекинг-бензина при еднаква конверсия е по-висока, когато се крекира АРВГ (фиг.15). Съответно, съдържанието на циклоалкани в крекинг-бензина от АРВГ, докато съдържанието на арени е по-ниско. Потискането на реакциите на водороден пренос води до по-висока ненасытеност на крекинг-бензина, по-високо съдържание на циклоалкани и по-ниско съдържание на арени. По-ниското октаново число при еднакво ниво на конверсията, наблюдавано при крекинга на АРВГ, би могло да се обясни с по-високото съдържание на високомолекулни въглеводороди в бензиновата фракция, по-високото съдържание на циклоалкани и по-ниското съдържание на арени. С повишаване на конверсията се променя селективността на катализатора към по-ниско молекулни продукти и се увеличава относителният дял на вторичните реакции на водороден пренос, водещи до увеличаване на съдържанието на арени и намаляване съдържанието на циклоалкани, което се отразява благоприятно на октановото число на бензина. Ето защо при крекинг на АРВГ се постига по-висока конверсия при едно и също отношение катализатор/суровина и разликата в октановите числа на бензина, получен от ХТВГ и от АРВГ, става незначителна.

За да се оцени ефекта от прилагането на процеса Арошифт към промишлена инсталация за ККФ беше направено сравнение на добивите на продукти при постоянен добив на кокс. Това сравнение е представено в табл. 14. Данните от тази таблица показват, че и при постоянен добив на кокс конверсията на АРВГ е по-висока с около 3 %. Следователно, повишаването на съдържанието на моноциклени арени с 3 %, в резултат на прилагането на процеса Арошифт към хидроочистената при висока твърдост на режима суровина за инсталацията за ККФ ще доведе до същото увеличаване на конверсията.



Фиг.15. Разпределение на въглеводородите в крекинг-бензина в зависимост от изменението на конверсията

Таблица 14. Добиви на крекинг-продукти при постоянен добив на кокс

Добиви, %	АРВГ	ХТВГ
Сух газ	1.62	1.58
Пропан	1.06	0.96
Пропилен	5.28	4.94
С ₄ алкени	6.92	6.61
Бутани	5.50	4.89
Бензин	50.52	48.59
ЛКГ	14.41	14.98
ТКГ	12.19	14.95
Кокс	2.50	2.50
Конверсия, %	73.40	70.07

IV. Изследване на произхода на ареновите въглеводороди в крекинг-бензина

В редица изследвания се доказва, че съществува връзка между въглеводородния състав на бензина и вредните емисии от CO, NO_x и силно реактивните въглеводороди (образуващи озон). Поради това в страните от Америка и Европа бяха утвърдени директиви за качеството на стоките бензини, специфициращи максималното съдържание на сяра, арени, алкени и бензен в тях. Добре известно е, че арените допринасят значително за повишаване на октановото число на бензина и по-специално на МОЧ (моторно октаново число), но към настоящия момент тяхното съдържание в стоковите бензини се ограничава. За да се изследва формирането на арените в крекинг-бензина на каталитичен крекинг в МАТ инсталация са подложени два вакуумни газьоли с различно съдържание на арени: СВТГ и ХТРЕС (табл. 15).

Таблица 15. Физико-химични свойства на изследваните суровини.

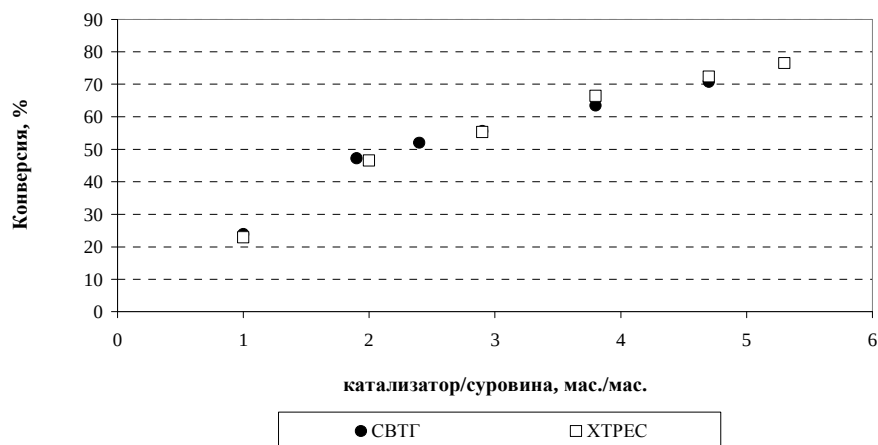
Показател	СВТГ	ХТРЕС
Плътност при 15 °C, g/cm ³	0.9154	0.8997
Кинематичен вискозитет при 37.8 °C, mm ² /s	27.7	49.4
Кинематичен вискозитет при 98.9 °C, mm ² /s	4.1	5.7
Коефициент на пречупване при 20°C	1.5126	1.5044
Сяра, %	2.6	0.44
Общ азот, %	0.086	0.090
Базичен азот, %	0.035	0.045
Анилинова точка, °C	73.0	89.2
Въглеродороден състав		
Наситени въглеродороди, %	51.5	60.0
Моноциклени арени, %	16.2	17.5
Бициклени арени, %	11.7	8.8
Трициклени арени, %	17.7	12.7
Полициклени арени, %	2.9	1.0
Молекулна маса, g/mol	361	414
Моноциклени арени, mmol/10g суровина	4.46	4.22
Фракционен състав по ASTM D2887, °C		
НК	214	292
10%	309	368
30%	363	406
50%	407	433
70%	451	462
90%	507	502
КК		

Всички крекинг експерименти са проведени върху промишлен крекингов катализатор със свойства, представени в табл. 16. Експериментите в МАТ инсталация са проведени при следните условия: отношение катализатор/суровина=1÷6, температура в реактора от 527 °C и време на контакт на суровината с катализатора 30 s.

Таблица 16. Физико-химични свойства на равновесен крекингов катализатор

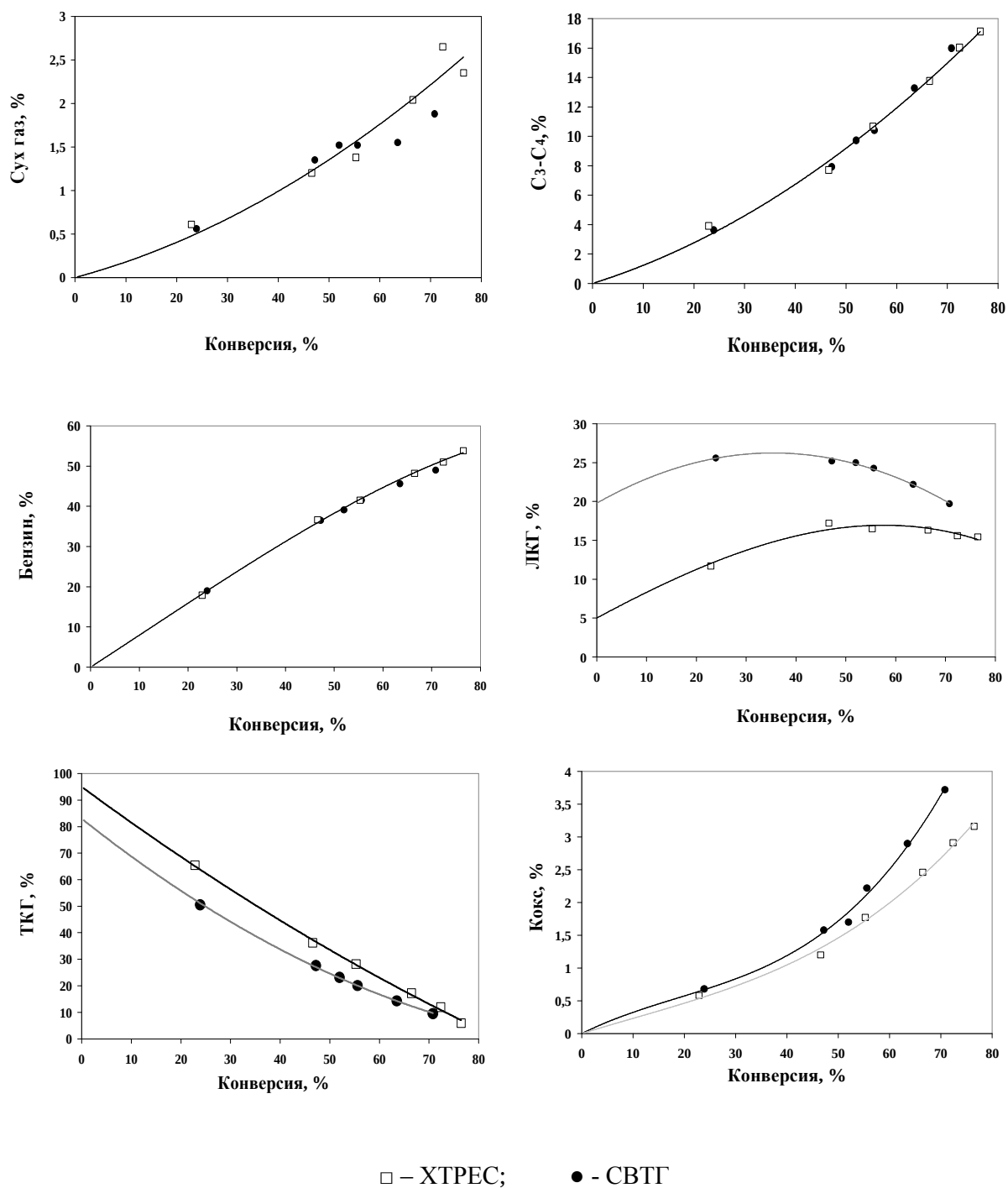
Химичен състав,		Физични свойства	
Al ₂ O ₃ , %	47.2	Среден размер на частиците на катализатора, μm	71
Na ₂ O, %	0.17	Насипна плътност, g/cm ³	0.92
RE ₂ O ₃ , %	1.34	Обем на порите, cm ³ /g	0.30
Fe, %	0.68	Специфична повърхност, m ² /g	66
V, ppm	1074	Размер на елементарната клетка на зеолита, nm	2.439
Ni, ppm	328		

Зависимостта на конверсията от отношението катализатор/суровина показва, че двете суровини имат еднаква реакционна способност (фиг. 16). ХТРЕС съдържа повече алканови въглеводороди и базични азотни съединения в сравнение със суровината СВТГ. Известно е, че алкановите суровини са много по-реактивностоспособни по време на каталитичния крекинг, отколкото тези с по-високо съдържание на арени, както и, че базичните азотни съединения инхибират реакциите на каталитичен крекинг. Вероятно поради тази причина ХТРЕС показва същата реакционна способност като ареновия СВТГ.



Фиг. 16. Зависимост на конверсията от отношението катализатор/суровина.

Фиг. 17 представя зависимостите на добивите на крекинг-продукти като функция от конверсията за двете изследвани суровини. Кривите бяха екстраполирани към нулевата конверсия с цел да се сравнят селективностите в тази област. Зависимостта на добива на сух газ от конверсията е построена на база добивите на този продукт от суровината ХТРЕС, като може да се отбележи, че разликите с добивите на продукти от суровината СВТГ са в границите на неопределеността. От фигурата може да се види, че селективността по бензин, ВВГ и сух газ е еднаква, докато тази по кокс, ЛКГ и ТКГ са различни за двете суровини.



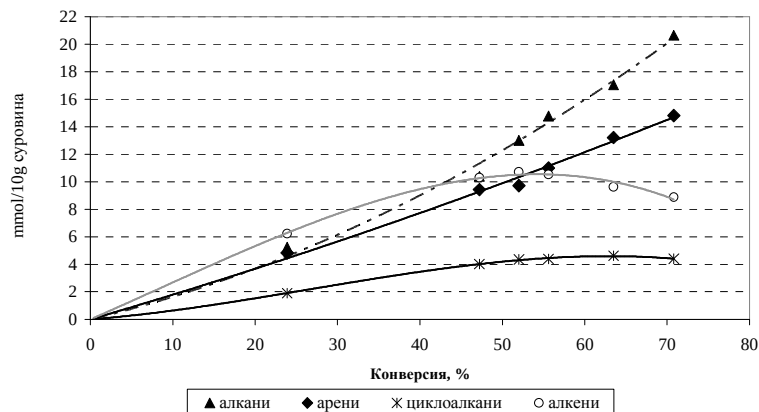
Фиг. 17. Зависимост на добивите на крекинг-продукти като функция от конверсията.

По-високата селективност по кокс на суровината СВТГ може да бъде обяснена с по-високото и съдържание на полициклени арили и полярни

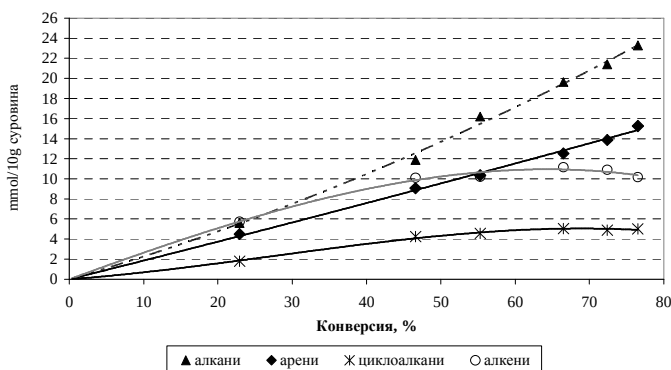
компоненти. Разликата в добивите на ЛКГ и ТКГ кореспондира с различното съдържание на тези фракции в изходните суровини (17 % фракция кипяща под 338 °C в СВТГ и респективно 5 % в ХТРЕС). Точката на свръх крекинг не е достигната, тъй като добивът на бензин непрекъснато расте. В по-ранни изследвания беше установено, че точката на свръх крекинг за СВТГ и ХТРЕС е съответно 71.5 % и 78.0 %. Добивът на ЛКГ постига максимум при около 40 % конверсия за СВТГ, докато за ХТРЕС е при около 50 % конверсия.

Молекулният баланс на арениите в суровината и в продуктите може да покаже нетните промени и също така да покаже степента на генериране на ареновите въглеводороди. Чрез използване на молекулните маси на суровините беше пресметнато съдържанието на моноциклени арени в mmol/10g суровина. Тестваните вакуумни газьоли СВТГ и ХТВГ съдържат моноциклени арени респективно 4.46 и 4.22 mmol/10g суровина. Моловете арени в крекинг-бензина, получени в резултат на деалкилиране, би следвало да са равни на моловете моноциклени арени от суровината.

Зависимостта на моларните добиви на отделните въглеводородни групи от конверсията са представени на фиг. 18 и фиг. 19, съответно за всяка от двете суровини. Вижда се, че с нарастване на конверсията и при двете суровини добивите на аренови въглеводороди и алкани винаги се увеличават, докато тези на циклоалканите и алкените преминават през максимум. Също така може да се види, че добиви на аренови въглеводороди от 4.46 mmol/10g за суровината СВТГ и 4,22 mmol/10g респективно за суровината ХТВГ се постигат при конверсия 22 %. Това предполага, че до 22 % конверсии арениите в крекинг-бензина се формират основно в резултат на деалкилиране на тежките моноциклени аренови въглеводороди от суровината.



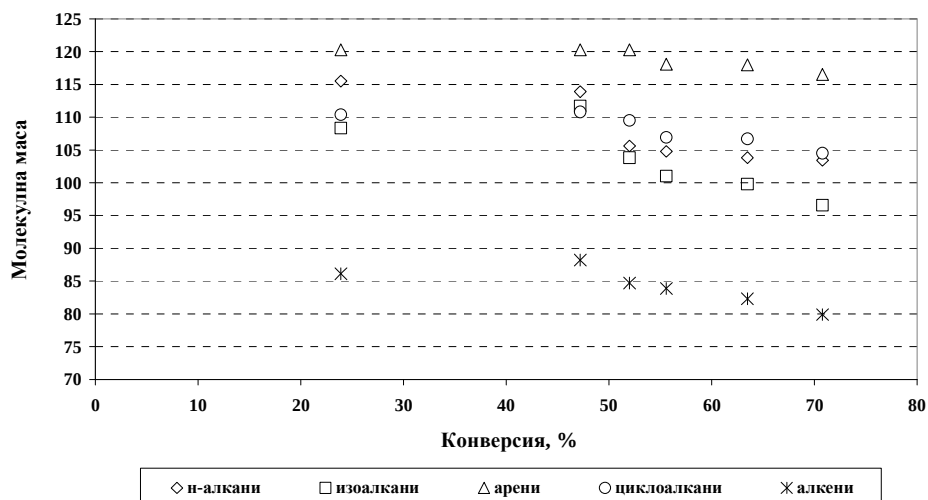
Фиг.18. Молни добиви на въглеводородните групи в крекинг-бензина като функция от конверсията на суровината СВТГ.



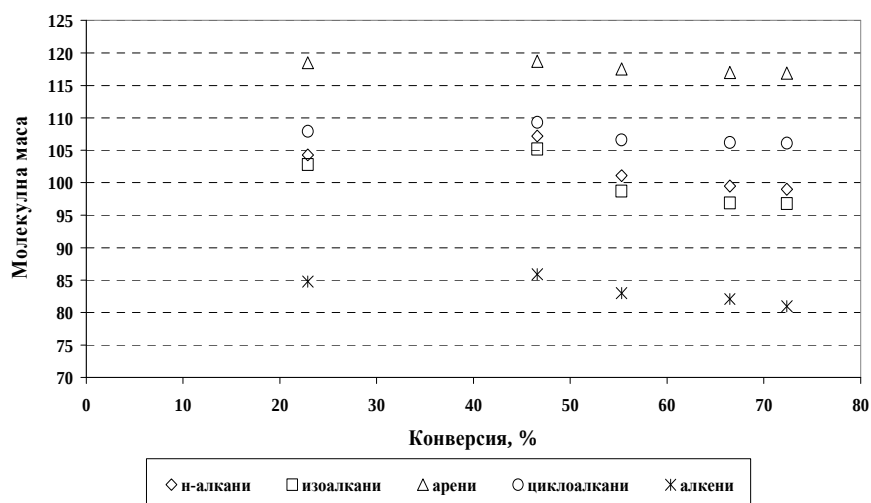
Фиг.19. Молни добиви на въглеводородните групи в крекинг-бензина като функция от конверсията на суровината ХТРЕС.

На фигури 20 и 21 е представено разпределението на молекулните маси на отделните групи въглеводороди като функция от конверсията на двете суровини. Тези данни показват, че при конверсии под 50 % реакциите на нарастване на веригата протичат преимуществено пред тези на β -крекинг. С нарастване на конверсията над 50 % отношението между реакциите на нарастване на веригата и тези на β -крекинг е понижено, което има за резултат получаване на продукти с по-ниска молекулна маса. От тези данни може да се предположи, че намаляването на добива на алкени при конверсии над 50 % за суровината ХТРЕС и 60 % за СВТГ е в резултат на вторични реакции на водороден трансфер и циклизация. Интересно е да

се отбележи, че максимумът в добива на бензин е изместен към по-високите конверсии, когато се подлага на каталитичен крекинг суровината ХТРЕС, съдържаща повече алкани.



Фиг.20. Разпределение на молекулната маса на въглеводородните групи в крекинг-бензина при изменение на конверсията на суровината СВТГ.



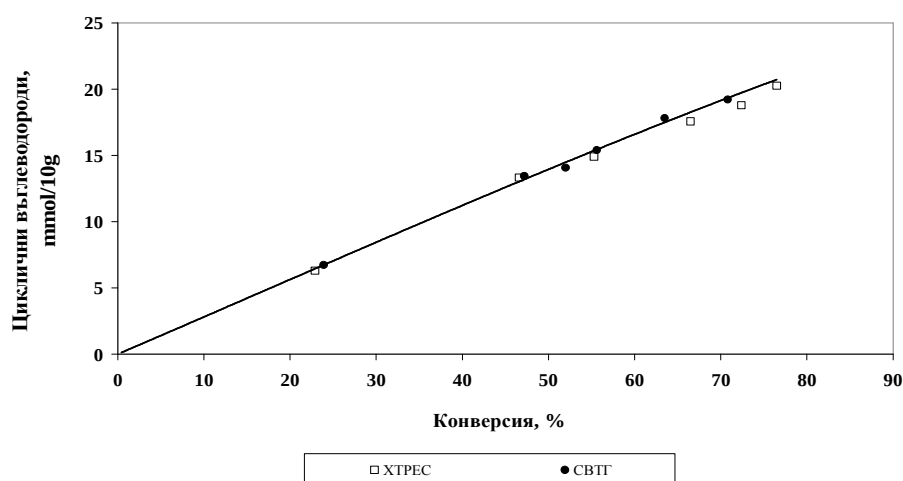
Фиг.21. Разпределение на молекулната маса на въглеводородните групи в крекинг-бензина при изменение на конверсията на суровината ХТРЕС.

При нарастване на конверсията над 22 % арените в крекинг-бензина се формират в резултат на циклизация на алкените, последвана от водороден трансфер. Таблица 17 представя молните добиви на арените от крекинг-бензина при 70 % конверсия и на двете суровини – ХТРЕС и СВТГ.

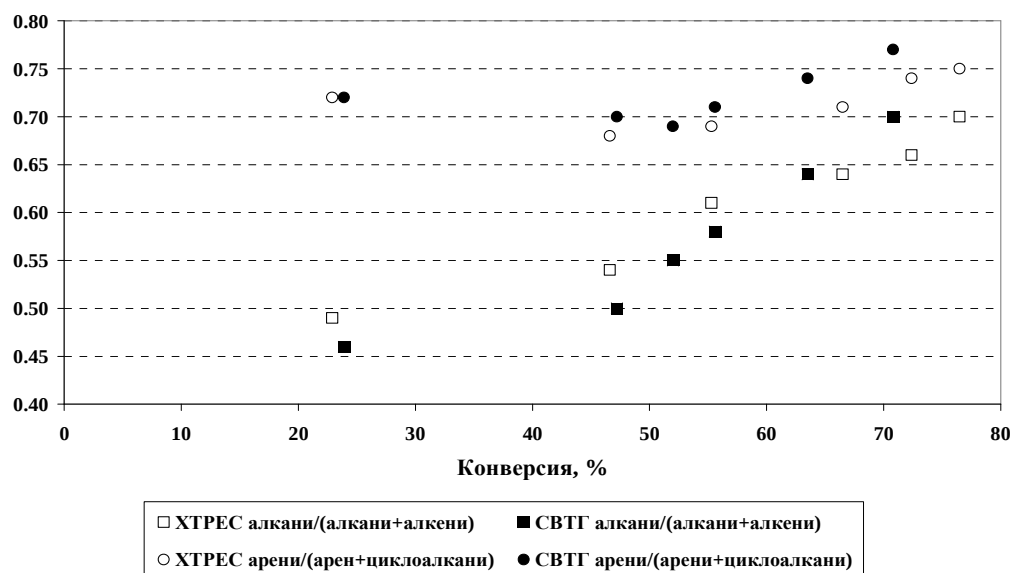
Таблица 17. Молни добиви на арени от крекинг-бензина при 70 % конверсия и на двете суровини – ХТРЕС и СВТГ.

Суровина	СВТГ	ХТРЕС
Конверсия, %	70	70
Общ добив на арени в крекинг-бензина, mmol/10g суровина	14.5	13.5
Добив на арени, формиранни чрез деалкилиране, mmol/10g суровина	4.5	4.2
Добив на арени, формиранни чрез циклизация и водороден трансфер, mmol/10g суровина	10.0	9.3

Ясно се вижда, че при тази конверсия арени, формиранни в резултат на циклизация, последвана от водороден трансфер, са два пъти повече от тези, формиранни в резултат на деалкилиране и при двете суровини. Следователно разликата в добива на арени в крекинг-бензина между двете суровини при високи конверсии трябва да бъде в резултат на различния относителен дял на реакциите на циклизация и водороден трансфер. Обаче, суровините ХТРЕС и СВТГ показват еднакъв относителен дял на реакциите на циклизация (фиг. 22), което означава, че при високи конверсии ареновата суровина СВТГ трябва да промотира реакциите на водороден трансфер до по-голяма степен от газьола ХТРЕС.



Фиг.22. Молен добив на циклични въглеводороди в крекинг-бензина като функция от конверсията.



Фиг. 23. Наситеност на алифатните и ароматност на цикличните въглеводороди в бензина.

От данните, показани на фиг. 23, се вижда, че степента на наситеност на алифатните продукти от бензина и степента на ароматност на цикличните продукти се променят с вариране на конверсията. Нивото на наситеност на алифатните продукти в крекинг-бензина нараства непрекъснато с повишаване на конверсията за двете суровини, което показва, че реакциите на водороден трансфер нарастват с увеличаване на конверсията. При конверсии по-ниски от 60 % ненаситеността на бензиновите продукти, получени от СВТГ, е по-висока, докато при конверсии над 60 % бензиновите продукти от ХТРЕС са по-ненаситени. Тези данни показват, че при конверсии по-високи от 60 % относителният дял на реакциите на водороден трансфер е по-висок, когато се крекира ареновата суровина СВТГ.

При конверсии от около 23 % отношението арени/(арени+циклоалкани) е еднакво и за двете суровини. Това предполага едно равно отношение между моноцикличните арени и циклоалканите в двете суровини, защото при ниски конверсии деалкилирането е основния път за формиране на

циклични продукти. При нива на конверсията около 50 % се наблюдава минимум в отношението арени/(арени+циклоалкани), показващо, че при конверсии в диапазона 23 – 50 % реакциите на циклизация са доминиращи пред тези на водороден трансфер. С нарастване на конверсията над 50 % ароматността на цикличните продукти непрекъснато нараства, което е индикация за нарастващата роля на реакциите на водороден трансфер във формирането на арени в този диапазон от конверсии. Може да се отбележи, че ароматността на цикличните продукти от суровината СВТГ е по-висока от тази на продуктите от суровината ХТРЕС при конверсии в границите 60 – 77 %, което съответства на по-високия относителен дял на реакциите на водороден трансфер при крекинг на СВТГ. Очевидно, при конверсии над 60 % относителният дял на реакциите на водороден трансфер е по-висок, когато се крекира суровината с по-високо съдържание на арени.

V. Изследване на влиянието на базичните азотни съединения в суровината за каталитичен крекинг върху състава на крекинг-бензина

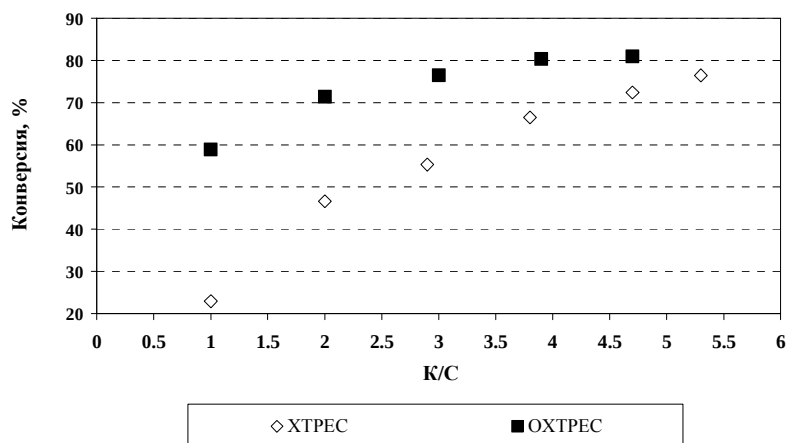
В това изследване са използвани два вакуумни газьола: ХТРЕС и ОХТРЕС. ОХТРЕС е получен чрез обработване на ХТРЕС със сярна киселина, при което базичните азотни съединения се отстраняват напълно (табл.18). Всички крекинг експерименти са проведени върху промишлен равновесен крекингов катализатор, чиито свойства са представени в табл. 16. Крекинг експериментите са проведени в лабораторна МАТ инсталация при условията, описани в предходното изследване върху формирането на арени в крекинг-бензина (т. IV.).

Таблица 18. Физико-химични свойства на тестваните суровини.

Показател	ХТРЕС	ОХТРЕС
Плътност при 15°C, g/cm ³	0.8997	0.8945
Кинематичен вискозитет при 37.8 °C, mm ² /s	49.4	49.1
Кинематичен вискозитет при 98.9 °C, mm ² /s	5.7	5.6
Коефициент на пречупване при 20 °C	1.5044	1.5001
Сяра, %	0.44	0.44
Общ азот, %	0.090	0.010
Базичен азот, %	0.045	0
Въглеродороден състав		
Наситени въглеродороди, %	60.0	59.8
Моноциклени арени, %	19.5	21.2
Бициклени арени, %	11.2	11.7
Трициклени арени, %	8.3	6.3
Полициклени арени, %	1.0	1.0
Молекулна маса, g/mol	414	420
Моноциклени арени, mmol/10g суровина	4.71	5.05
Фракционен състав по ASTM-2887, °C		
НК	292	307
10%	368	373
30%	406	410
50%	433	435
70%	462	463
90%	502	502
КК	560	555

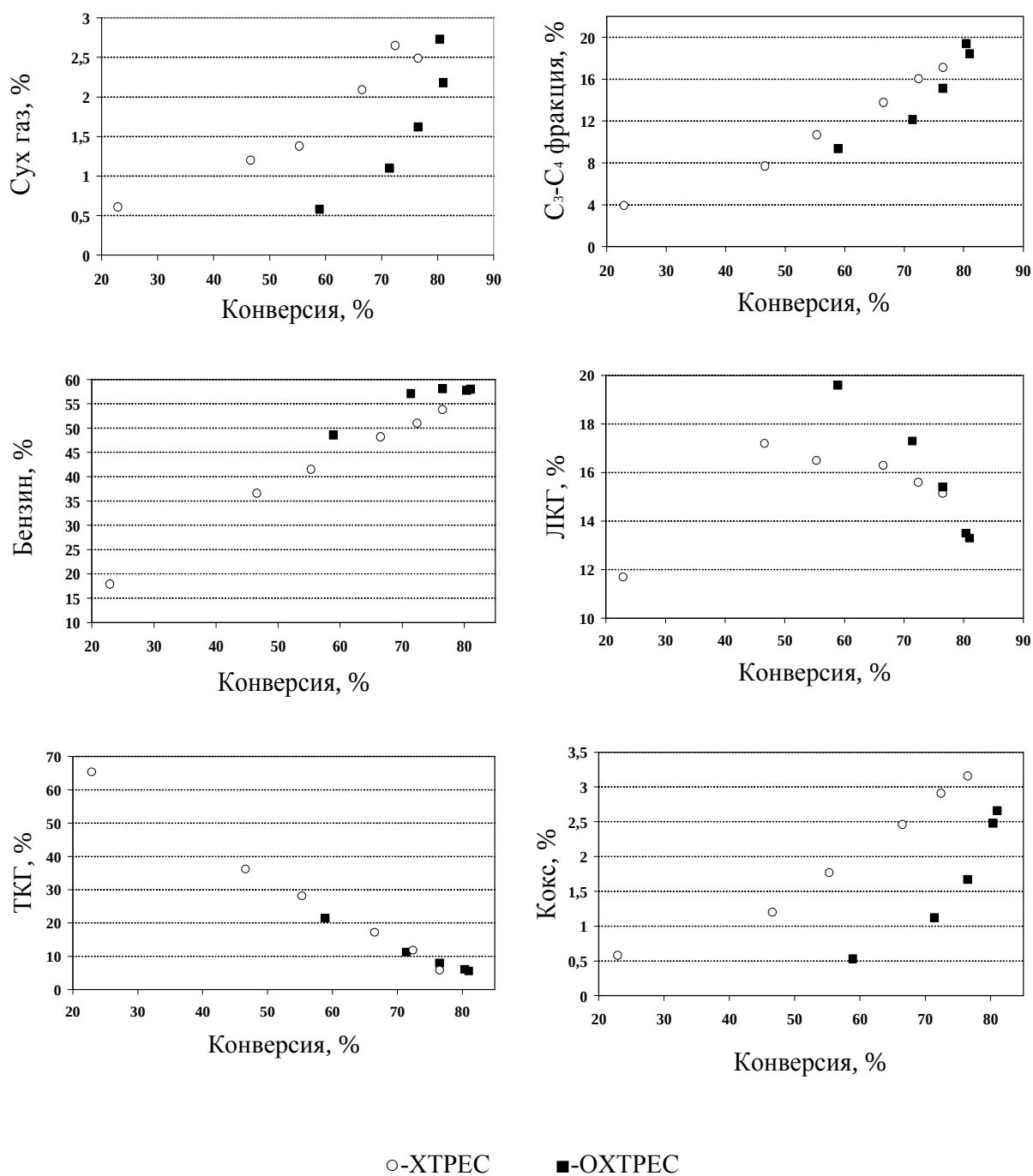
В резултат на отстраняването на базичните азотни съединения от вакуумния газбол конверсията се повишава чувствително (фиг. 24). Може да се отбележи, че разликата между конверсиите на двете суровини е по-голяма при по-ниските отношения катализатор/суровина. С нарастване на това отношение тази разлика намалява и при стойност на отношението катализатор/суровина=4.7 тя е в границите на повторемостта за определянето им. Тези наблюдения предполагат, че в резултат на отстраняването на базичните азотни съединения алканите, циклоалканите и моноарените в суровината, които крекират по-лесно, са изчерпани. След техния крекинг оставащите полициклени арени крекират много по-трудно и конверсията незначително нараства с повишаване на отношението катализатор/суровина. При каталитичен крекинг на ОХТРЕС конверсията

нараства незначително с повишаване на отношението катализатор/суровина над 3, което предполага, че при конверсии от порядъка на 77 – 81 % протича свръх крекинг на въглеводородите от крекинг-бензина. Вакуумният газьол ХТРЕС съдържа базични азотни съединения, инхибиращи каталитичния крекинг на алканите, циклоалканите и моноциклените арени. Ето защо за пълното им крекиране се изискват по-високи отношения катализатор/суровина.



Фиг.24. Зависимост на конверсията на изследваните суровини от отношението катализатор/суровина.

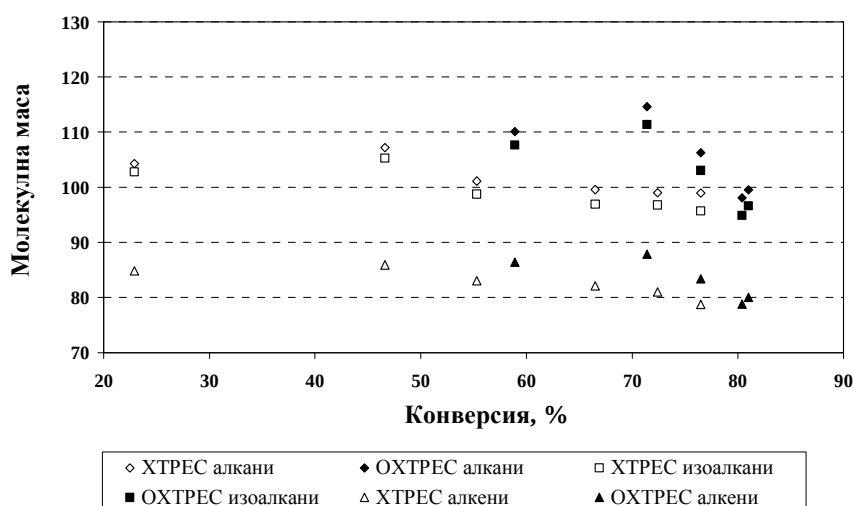
Промяната на добивите на крекинг-продукти като функция от конверсията е представена на фиг.25. Тези данни показват, че отстраняването на базичните азотни съединения води до нарастване на селективността на катализатора по бензин и ЛКГ за сметка на тази по сух газ, C_3 - C_4 фракция, ТКГ и кокс. Тази промяна в селективностите на катализатора предполага, че с отстраняването на основните азотни съединения от ХТРЕС отношението между реакциите за нарастване на веригите (чрез пренос на водород между карбокатионите и молекулите на въглеводородите на суровината) и β -разкъсващите крекинг реакции нараства, което води до стабилизиране на алифатните продукти при по-голямо молекулно тегло (фиг. 26).



Фиг.25. Добиви на крекинг-продукти като функция от конверсията на изследваните суровините.

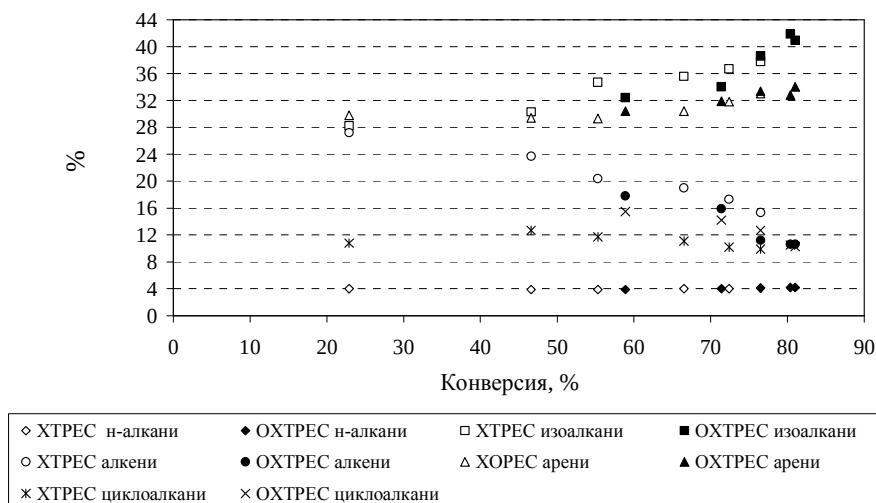
Данните за зависимостта на добива на крекинг-бензин от конверсията показват, че с увеличаване на конверсията над 77 % добивът на крекинг-

бензин, получен от обработения вакуумен газьол, се понижава. От данните представени на фиг. 25 е трудно да се определи при каква конверсия протича свръх крекинг на суровината ХТРЕС. Обаче, в предишни изследвания е определено, че свръх крекинг на тази суровина се наблюдава при стойности на конверсията над 78 %. Еднаквата точка на свръх крекинг на двете суровини кореспондира с еднаквото съдържание на наситените въглеводороди и моноциклените арени в тях.



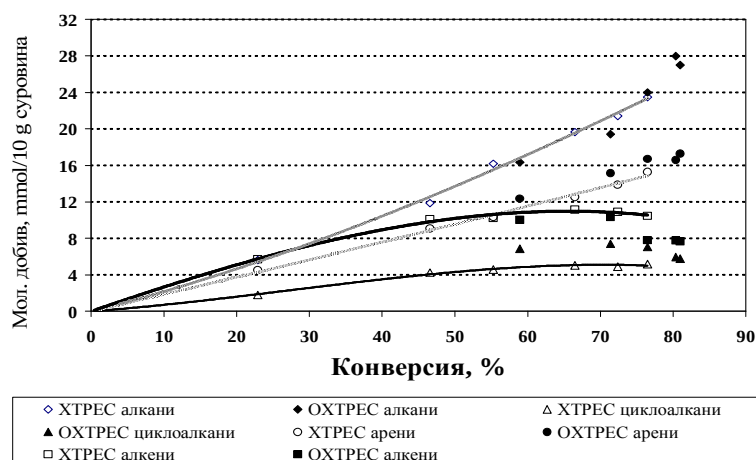
Фиг. 26. Молекулна маса на въглеводородните групи от бензина като функция конверсията.

Фиг. 27 показва състава на крекинг-бензина получен при различни нива на конверсията за двата вакуумни газьола. Вижда се, че отстраняването на базичния азот от суровината ХТРЕС променя въглеводородния състав на крекинг-бензина. Съдържанието на арени и циклоалкани е нараснало за сметка на това на алканите и алкените. Съдържанието на нормалните алкани остава непроменено, което показва, че базичните азотни съединения не влияят върху изомеризиращата функция на катализатора.



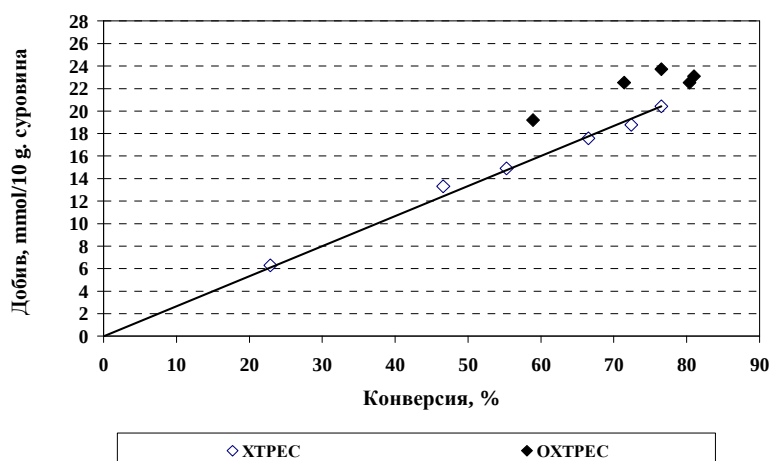
Фиг. 27. Разпределение на въглеводородните групи от бензина като функция от конверсията.

Зависимостите на молни добиви на въглеводородите от бензина за двете изследвани суровини като функция от конверсията са представени на фиг. 28. Тези данни доказват, че отстраняването на базичния азот води до нарастване на добивите на арени и циклични алкани и намаляване на добивите на алкани и алкени. От това може да бъде направен изводът, че повишената селективност на катализатора по бензин при отсъствието на базичен азот е в резултат на по-високия относителен дял на реакциите на циклизация.



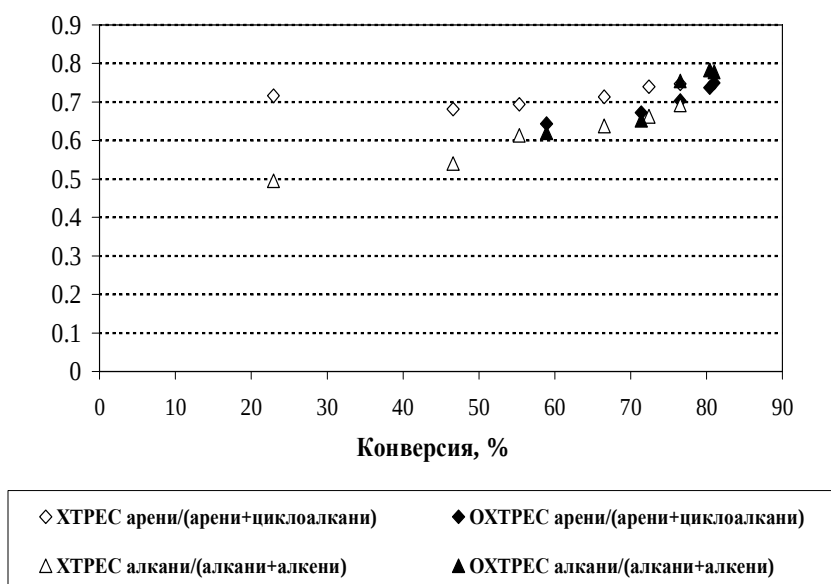
Фиг.28. Молни добиви на въглеводородните групи от бензина като функция от конверсията.

Добивите на циклични въглеводороди от суровината ХТРЕС постоянно нарастват за изследвания диапазон от конверсии, докато тези от вакуумния газьол ОХТРЕС се повишават до 77 % конверсия, след което се понижават (фиг. 29). Това показва, че в областта на свръхкрекинга относителния дял на реакциите на циклизация е по-нисък за сметка на повишения относителен дял на реакциите на β -крекинг, което може да обясни защо с нарастване на конверсията над 77 % селективността на катализатора става по-близка до тази, наблюдавана при крекинг на вакуумния газьол ХТРЕС (фиг. 25). Ето защо при отстраняване на базичния азот от суровината, отношението между реакциите на циклизация и β -крекинг е по-високо при по-ниски конверсии. Това води до по-висока селективност на катализатора по бензин и по-висока концентрация на циклични въглеводороди в последния. Когато конверсията достигне точката на свръх крекинг, отношението между реакциите на циклизация и β -крекинг намалява и селективността на катализатора става по-близка до тази, наблюдавана при крекинг на ХТРЕС.



Фиг. 29. Молни добиви на циклични въглеводороди от бензина като функция от конверсията.

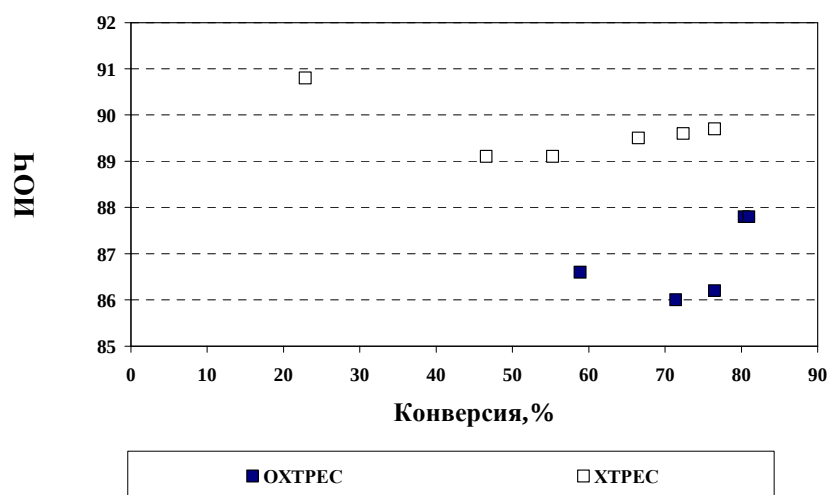
С нарастване на реакциите на водороден трансфер би следвало да се очаква едно голямо нарастване и на отношението алкани/(алкани+алкени), тъй като три алкена изчезват и три алкана се генерират. Допълнително, би следвало да се очаква и слабо увеличение на отношението арени/(арени+циклоалкани). Данните от фиг. 30 показват, обаче, че в резултат на отстраняването на базичните азотни съединения от ХТРЕС вакуумния газбол, отношението арени/(арени+ циклоалкани) е повишено. Това не е в съответствие с уравнението на реакцията на водороден трансфер, което означава, че по-голямата наситеност на алифатните въглеводороди в отсъствието на базични азотни съединения води до по-голямо отношение между реакциите на нарастване на веригата и β -крекинга, което се дискутира по-рано и също така води до образуване на бензинови алифатни въглеводороди с висока молекулна маса .



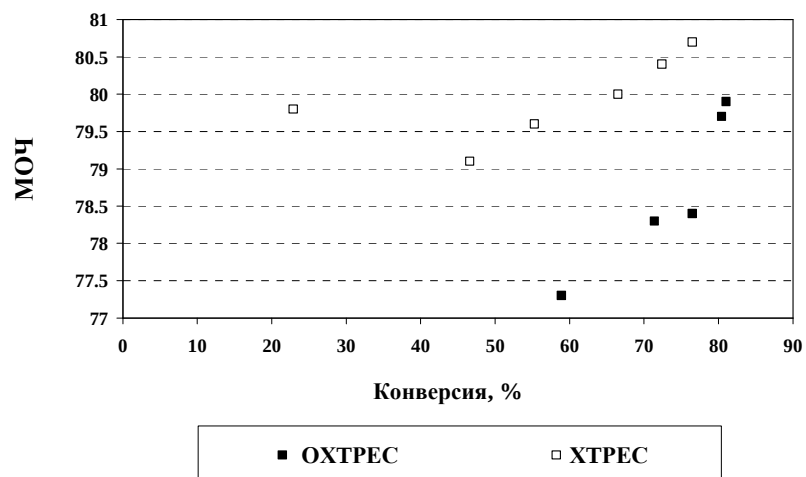
Фиг.30. Зависимост на ароматността на цикличните въглеводороди и ненаситеността на алифатните въглеводороди в бензина от конверсията на двете тествани суровини.

На фиг. 31 и 32 е показано изменението на изследователското и моторното октаново число на бензина от конверсията за двете изследвани суровини. Вижда се, че отстраняването на базичните азотни съединения от

вакуумния газьол води до получаване на бензин с по-ниско октаново число. Това би могло да се обясни с по-високата молекулна маса на въглеводородите в бензин, получен при крекинг на суровината ОХТРЕС. С нарастване на конверсията ИОЧ и МОЧ на бензина, получен от двата вакуумни газьола, се повишава, което е в съответствие с понижаването на молекулната маса на въглеводородните му групи.



Фиг. 29. Зависимост на ИОЧ на крекинг-бензина от изменението на конверсията.



Фиг.30. Зависимост на МОЧ на крекинг-бензина от изменението на конверсията.

VI. Изследване върху влиянието на технологичните параметри и свойствата на катализатора върху добивите и качеството на крекинг-продукти в промишлени условия

Влияние на свойствата на катализатора

Изследването върху влиянието на технологичните параметри и свойствата на катализатора върху добивите и качеството на крекинг-продукти е проведено в промишлената инсталация за ККФ на „Лукойл Нефтохим Бургас” АД. Физикохимичните параметри на хидроочистен вакуумен газбол, преработван по време на промишления експеримент в инсталацията за каталитичен крекинг, са представени в табл. 19. Свойствата на катализаторите, използвани в това изследване, са обобщени в табл. 20. Катализаторът ГФ е от октан-барелов тип, докато ГС, БН-1 и БН-2 са високо октанови катализатори. Катализатори БН-1 и БН-2 са от една и съща марка катализатори, с тази разлика, че катализатор БН-2 е по-високо активен поради по-високото съдържание на зеолит.

Таблица 19. Физикохимични свойства на ХТВГ.

Показател	ХТВГ
Относителна плътност	0.902
Азот, ppm	964
Моноциклени арени, %	26.7
Дициклени арени, %	7.1
Полициклени арени, %	8.5
Водород, %	12.62
Никел, ppm	0.1
Ванадий, ppm	0.1
Желязо, ppm	0.1
Дестилация ASTM-D1160, °C	
НК	265
10%	404
30%	431
50%	452
70%	470
90%	500
95%	507

Катализаторите използвани в промишлената инсталация имат еднакво съдържание на алуминиев оксид, натриев оксид и желязо, но различно съдържание на редкоземни елементи (табл. 20). Типично, съдържанието на редкоземни елементи влияе върху размера на елементарната клетка в зеолита на крекинговия катализатор. Нивото на редкоземните елементи беше различно в катализаторите по време на изследването. Най-високо съдържание на редкоземни елементи имаха катализатори БН-2 и ГФ, докато катализаторът с най-ниско съдържание на редкоземни елементи беше ГС. Размерът на елементарната клетка на зеолита беше еднакъв за катализатори ГС, БН-1 и БН-2 и по-малък от този на катализатор ГФ.

Таблица 20. Физикохимични свойства на равновесен катализатор за ККФ.

Катализатор	ГФ		ГС		БН-1		БН-2	
	равновесен	свеж	равновесен	свеж	равновесен	свеж	равновесен	свеж
<u>Химичен състав</u>								
Al ₂ O ₃ , %	41.9	45.3	41.7	42.6	42.6	39.0	41.4	36.0
Na ₂ O, %	0.14	0.13	0.14	0.28	0.19	0.3	0.14	0.31
RE ₂ O ₃ , %	1.72	1.90	1.40	1.6	1.54	1.39	1.58	1.90
Fe, %	0.56		0.54		0.56		0.56	
V, ppm	353		301		459		208	
Ni, ppm	151		130		339		35	
<u>Физични свойства</u>								
Среден размер на частиците, μm	81	71	82	70	85	74	76	77
Насипна плътност, g/cm ³	0.89	0.74	0.86	0.69	0.92	0.85	0.92	0.80
Специфична повърхност, g/m ²	106	193	139	298	130	299	140	330
РЕК, 10 ⁻⁹ m	2.435		2.429		2.429		2.427	
МАТ конверсия, %	71	76	71	76	72	73	73	78

Таблица 21 обобщава данните от работата на катализатори ГФ, ГС и БН-1. От тези данни може да се види, че катализаторите показват различна селективност по бензин и полученият крекинг-бензин има различно качество. Разликата в работата на катализаторите ГФ и ГС е типична за октанов и октан-барелов катализатор. Катализаторът ГС с малък размер на елементарната клетка на произвежда по-малко бензин, но този бензин има по-високо октаново число от този от октан-бареловия катализатор ГФ. Интересно е да се отбележи, че катализатор БН-1 показва по-висока селективност по бензина и в същото време октановото число на бензина, получен при използването на този катализатор, е същото като на катализатор ГС, който показва по-ниска селективност по бензин. Очевидно катализатор БН-1 комбинира по-високата селективност по бензин на октан-бареловия катализатор и по-високото октаново число на октановия катализатор.

Въглеродородният състав на бензина е различен и за трите използвани катализатора. Бензинът от ГФ катализатора има най-високо съдържание на арени и циклоалкани и най-ниско съдържание на алкени. Катализаторът промотира в най-висока степен реакциите на водороден трансфер и циклизация. Катализатор БН-1 показва най-ниска активност по отношение на реакциите на циклизация и ароматизация. Най-ниска активност по отношение на реакциите на водороден трансфер демонстрира катализатор ГС. „Лекотата“ на крекинг-бензина, изразена чрез отношението C_{7-} / C_{8+} въглеродороди, е най-висока при използването на катализатор БН-1 и най-ниска при катализатор ГФ. Известно е, че колкото по-лек е бензина, толкова по-високо е октановото му число.

Таблица 21. Данни за работата на промишлената инсталацията за ККФ при използване на катализатори ГФ, ГС и БН-1.

Работни параметри	ГФ	ГС	БН-1
Натоварване, t/h	145	150	145
Температура в реактора, °C	515	515	515
Температура на комбинираната суровина, °C	337	326	348
Температура на плътната фаза на регенератора, °C	653	657	670
Температура на разредената фаза на регенератора, °C	676	674	690
Въздух, kNm ³ /h	68.53	66.52	66.13
Фактор на рецикла	1.00	1.00	1.02
C₅+ Добив на бензин (КК=210⁰C) при 78,3 % конверсия, %	52.4	50.9	53.0
Селективност по бензин	67	65	68
ИОЧ	90.0	91.8	92.0
Въглеводороден състав на крекинг-бензин			
н-алкани, %	5.4	4.1	4.1
изоалкани, %	33.2	33.3	35.5
алкени, %	23.4	28.2	28.0
циклоалкани, %	9.6	9.1	8.8
арени, %	28.4	25.3	23.6
C ₄ , %	1.12	2.41	2.29
C ₅ , %	17.23	20.24	22.60
C ₆ , %	18.76	18.27	18.78
C ₇ , %	19.04	16.98	17.15
C ₈ , %	17.10	14.85	14.29
C ₉ , %	13.87	12.36	11.13
C ₁₀ , %	6.35	6.15	5.22
C ₁₁ , %	5.56	6.60	6.19
C ₁₂ , %	0.97	2.14	2.35
отношение C ₅ -C ₇ / C ₈ -C ₁₂	1.25	1.32	1.49
циклизация = (ЦА+АР)/(А+АЛ+ЦА+АР)	0.38	0.344	0.324
ароматност = АР/(ЦА+АР)	0.748	0.736	0.728
ненаситеност= АЛ/(А+АЛ)	0.376	0.430	0.414
изомеризация = ИА/(НА+ИА)	0.86	0.89	0.9

Влияние на твърдостта на режима

В табл. 22 са представени данни от работата на инсталацията с катализатор БН-2 при различна твърдост на режима. Тези данни показват, че времето на контакт на катализатора със суровината варира в границите 2.5 – 3 s, докато реакционното време варира в границите 19.0 – 24.5 s. При повишаване на температурата на изход от лифт-реактора от 515 до 540 °C конверсията на суровината нараства от 76.8 до 80.7 %. В този интервал от конверсии добивът на бензин достига максимум при конверсия от 78.3 % при каталитичен крекинг на хидроочистен тежък вакуумен газьол от Уралски нефт. От тук следва, че при по-високи стойности на конверсия вторичните крекинг реакции на въглеводородите от бензина стават доминиращи, което води до значително понижаване на селективността към производство на бензин.

От данните за въглеводородния състав на крекинг-бензина за изследваните три режима на работа на промишлена инсталация се вижда, че съдържанието на алкени намалява с повишаване на температурата на изход от лифт-реактора. Известно е, че алкени в крекинг-бензина нарастват с повишаване на реакционната температура и намаляват с повишаване на конверсията. Очевидно повишаването на конверсията има по-силно влияние върху съдържанието на алкени в крекинг-бензина от повишаването на температурата на изход от лифт-реактора. Повишаването на температурата в промишлената инсталация е свързано и с повишаване на отношението катализатор/суровина, а от тук и на концентрацията на каталитични активни центрове в лифт-реактора и респективно увеличаване на относителния дял на реакциите на водороден пренос. Съдържанието на циклични въглеводороди в крекинг-бензина достига максимум при конверсия 78.3 % (табл. 22) .

Таблица 22. Данни за работа на промишлена инсталация с катализатор БН-2.

Работни параметри	1	2	3
Катализатор	БН-2	БН-2	БН-2
Натоварване, t/h	181	168	204
Температура в реактора, °C	515	525	540
Температура на комбинираната суровина, °C	353	325	312
Температура на плътната фаза в регенератора, °C	645	660	658
Температура на разредената фаза в регенератора, °C	669	673	669
Въздух, kNm ³ /h	86.68	99.89	117.69
Отношение катализатор/суровина	6.9	8.1	9.5
Топлина на реакцията, kJ/kg суровина	310.7	342.0	328.3
Време на контакт, s	2.8	3.0	2.5
1/LHSV, s	19.0	24.5	23.7
Добиви, %			
C2 -	1.8	2.7	2.9
C3	6.4	6.4	7.9
C4	13.8	13.1	15.4
C5+ Бензин (KK=210°C)	51.3	51.8	50.1
ЛКГ	16.6	17.7	15.0
ТКГ	6.6	4.0	4.3
Кокс	3.5	4.3	4.4
Конверсия, %	76.8	78.3	80.7
Селективност по бензин	67	66	62
Свойства на крекинг-бензин			
T ₉₀ /KK, °C	168/207	172/204	177/213
ИОЧ	92.0	92.8	93.5
Въглеводороден състав			
н-алкани	3.22	3.46	3.43
изоалкани	28.60	25.36	27.82
н-алкени	9.29	8.96	8.82
изоалкени	18.85	15.03	16.23
циклични алкени	5.39	8.47	4.56
сума алкени	33.54	32.46	29.61
циклоалкани	9.63	10.16	9.68
арени	25.02	28.56	29.46
Сума циклични въглеводороди	40.04	47.19	43.70
Изомеризация = (ИА+ИАЛ)/(АЛ+А-ЦАЛ)	0.791	0.765	0.782
C ₄	1.50	0.11	0.70
C ₅	20.93	15.99	21.03
C ₆	20.49	20.60	21.70
C ₇	18.32	18.81	18.17
C ₈	16.14	18.27	15.92
C ₉	13.97	16.37	14.07
C ₁₀	6.63	8.15	7.19
C ₁₁	2.00	1.69	1.21
C ₁₂	1.50	0.11	0.70
Отношение -C ₇ / C ₈₊	1.54	1.25	1.59

Влияние на температурата в реактора и температурата на суровината

Изследването върху влиянието на температурата в реактора е осъществено чрез сравняване на периоди от работата на промишлена инсталация, при които температурата в реактора е била 520 и 529 °C (табл. 23). Влиянието на температурата на суровината, респективно отношението катализатор/суровина върху конверсията беше изследвано чрез сравняване на два периода от работата на същата промишлена инсталация с еднаква температура на изход от лифт-реактора и две различни температури на суровината от 323 на 247 °C (табл.24).

От данните представени в табл. 23 и се вижда, че както увеличаването на температурата в реактора, така и понижаването на температурата на суровината водят до повишаване на конверсията. Повишаването на температурата в реактора от 520 на 529 °C води до нарастване на конверсията с 1.8 %. Понижаването на температурата на суровината от 323 на 247 °C води до увеличаване на отношението катализатор/суровина с 0.8 и на конверсията с 1.6, както и нарастване на добива на кокс с 1 %. С други думи повече от половината от повишаването на конверсията чрез понижаването на температурата на суровината се дължи на увеличения добив на кокс. Този факт може да бъде обяснен като се изходи от топлинния баланс на реакторно-регенераторния блок на инсталацията за ККФ. Около 2/3 от доставяната топлина от изгарянето на кокса се абсорбира от суровината и 1/3 се консумира за самата реакция. При еднаква топлина на реакцията, повишаването на температурата в реактора с 9 °C води до нарастване на абсорбираната топлина от суровината с 18 kJ/kg, докато понижаването на температурата на суровината с 76 °C води до увеличаване на количеството на абсорбираната от суровината топлина

с 201 kJ/kg. Значително по-високата потребност от топлина, когато температурата на суровината е по-ниска, може да бъде задоволена чрез изгаряне на по-голямо количество кокс, което обяснява по-високия добив на кокс при случая с 76 °C по-ниска температура на суровината.

Таблица 23. Оперативни условия в реактор-регенераторната система при режим на работа с две различни температури в реактора.

Оперативни условия	1	2	разлика
Натоварване, t/h	196	196	
Фактор на рецикла	1.06	1.07	
Температура в реактора, °C	529	520	9
Температура на комбинираната суровина, °C	330	326	
Температура на плътната фаза в регенератора, °C	655	649	
Температура на разредената фаза в регенератора, °C	666	662	
Налягане в реактора, kPa	103.4	105.9	
Въздух, Nm ³ /h	106923	107000	
Температура на въздуха, °C	172	167	
Отношение катализатор/суровина	7.8	7.5	0.3
Делта кокс	0.52	0.54	
Топлина абсорбирана от суровината, kJ/kg	818	800	18
Топлина за реакцията, kJ/kg	316	319	
Добиви на продукти, %			
Сух газ.	2.0	2.0	0
ППФ	6.2	5.9	0.3
ББФ	13.3	12.9	0.4
C ₅ + Бензин (КК-215 °C)	56.8	55.7	1.1
ЛКГ	6.6	6.5	0.1
ТКГ	6.7	8.9	2.2
Шлам	4.3	4.0	0.3
Кокс	4.1	4.1	0.0
Конверсия, %	82.4	80.6	1.8
<u>Крекинг-бензин</u>			
Относителна плътност при 20 °C	0.736	0.739	
Дестилация по ASTM D-86, °C			
НК	37	41	
10%	54	59	
50%	92	100	
90%	164	172	
КК	200	206	
Въглеродороден състав по ASTM D1319, %			
Алкани + циклоалкани	43.1	43.7	0.6
Алкени	36.3	33.6	2.7
Арени	20.6	22.7	2.7
ИОЧ	93.0	92.5	0.5

Таблица 30. Оперативни условия в реактор-регенераторната система при режим на работа с две различни температури на комбинираната суровина.

Оперативни условия	1	2	разлика
Натоварване, t/h	195	191	
Фактор на рецикъла	1.08	1.06	
Температура в реактора, °C	523	524	
Температура на комбинираната суровина, °C	247	323	76
Температура на плътната фаза в регенератора, °C	653	647	
Температура на разредената фаза в регенератора, °C	663	661	
Налягане в реактора, kPa	105.2	103.3	
Въздух, Nm ³ /h	131115	106615	
Температура на въздуха, °C	168	185	
Отношение катализатор/суровина	9.2	8.4	0.8
Делта кокс	0.55	0.50	0.05
Топлина абсорбирана от суровината, kJ/kg	1035	834	201
Топлина за реакцията, kJ/kg	345	349	4
Добиви на продукти, %			
Сух газ.	1.8	2.0	0.2
ППФ	6.6	5.9	0.7
ББФ	12.7	12.4	0.3
C ₅ + Бензин (КК-215 °C)	54.3	54.5	0.2
ЛКГ	7.9	7.1	0.8
ТКГ	9.1	8.6	0.5
Шлам	2.5	5.4	2.9
Кокс	5.1	4.1	1.0
Конверсия, %	80.5	78.9	1.6
<u>Крекинг-бензин</u>			
Относителна плътност при 15 °C	0.736	0.734	
Дестилация по ASTM D-86, °C			
НК	38	39	
10%	54	56	
50%	96	95	
90%	169	165	
КК	199	196	
Въглеводороден състав по ASTM D1319, %			
алкани + циклоалкани	46.7	43.9	2.8
алкени	32.6	35.6	3.0
арени	20.7	20.5	0.2
ИОЧ	92.8	92.3	0.5

Повишаването на температурата в реактора с 9 °C води до нарастване на ИОЧ на крекинг-бензина с 0.5 и увеличаване съдържанието на алкени с 2.7 %. По-високото съдържание на алкени и по-високото ИОЧ при повишаване на температурата в реактора се дължат на увеличаване на относителния дял на реакциите на β -крекинг и намаляване на относителния дял на реакциите на водороден пренос, при което се генерират повече алкени и въглеводороди от бензиновия обхват с по-ниска молекулна маса, които имат по-високо ИОЧ.

Увеличаването на отношението катализатор/суровина (понижаване на температурата на суровината) води до увеличаване на относителния дял на реакциите на водороден пренос, тъй като суровината контактува с по-голям брой каталитични активни центрове. Ето защо крекинг-бензин, получен при температура на суровината 247 °C, има по-ниско съдържание на алкени от този, получен при 323 °C.

Икономически разчети показаха, че вариантът за повишаване на конверсията чрез увеличаване на температурата в лифт-реактора с 9 °C е икономически по-изгоден от този с понижаване на температурата на комбинираната суровина със 76 °C.

Изводи:

В резултат на проведеното изследване могат да се направят следните изводи:

1. Реакционната способност на прякодестилатните газьоли зависи от съдържанието им на водород и може адекватно да бъде предсказана на база рутинни анализи на плътността, температурата, при която изкипват 50 % и коефициента на пречупване на суровината за каталитичен крекинг. Установено е, че добивите на продукти от каталитичен крекинг корелират с оптималната конверсия и могат да бъдат предсказани чрез изведения описателен модел.
2. Корелациите за предсказване на конверсията, изведени за прякодестилатни вакуумни газьоли, не са приложими за вторични газьоли с високо съдържание на арени. Установено е, че подобно на прякодестилатните вакуумни газьоли, конверсията на вторичните фракции с високо съдържание на арени зависи от водородното им съдържание.
3. Чрез каталитичен крекинг на вакуумен газьол от Уралски нефт в промишлена и лабораторна инсталация е установено, че хидроочистването на газьола увеличава конверсията с 2% и добива на целеви продукти. Допълнителното увеличаване твърдостта на хидроочистката намалява съдържанието на азот в суровината за крекинг, увеличава незначително конверсията и води до по-висок добив на изобутан и по-ниско съдържание на алкени в ББФ и крекинг-бензина.
4. Прилагането на процеса Арошифт към хидроочистен при висока твърдост на режима вакуумен газьол от Уралски нефт води до

повишаване на съдържанието на моноциклени арени в него с 3 %, вследствие на което каталитичната конверсия на газьола нараства с 3 %. Чрез процеса Арошифт може да се повиши добивът на крекинг-бензин от ККФ инсталация и да се редуцират добивите на газови продукти и кокс. Приложението на този процес към хидроочистен вакуумен газьол от Уралски нефт води до по-висока ненаситеност на газовите продукти и бензина.

5. Над две трети от арените в крекинг-бензина се формират в резултат на реакциите на циклизация и водороден пренос, промотирани от крекинговия катализатор. При каталитичен крекинг на вакуумни газьоли с по-високо съдържание на полициклени арени се генерират повече арени от бензиновия обхват вследствие на увеличаване на относителния дял на реакциите на вторичен водороден пренос.
6. Отстраняването на базичните азотни компоненти от суровината за каталитичен крекинг води до увеличаване на отношението между реакциите на циклизация, първичен водороден пренос и реакциите на β -крекинг. Установено е, че при крекинг на вакуумен газьол, несъдържащ базични азотни съединения, селективността на катализатора към производство на бензинова и дизелова фракция се увеличава, като се формират повече циклични въглеводороди, кипящи в границите на бензиновата фракция.
7. Установено е, че в промишлена инсталация за каталитичен крекинг, свръхкрекинг на вакуум-газьол от Уралски нефт се наблюдава при конверсия от 78.3%. При по-висока конверсия селективността по бензин чувствително пада, делът на реакциите на циклизация намалява, а този на реакциите на вторичен водороден трансфер се

повишава, което води до редукция на алкените и цикличните въглеводороди в бензина и до увеличаване на алканите и арените.

7.1. Чрез използване в инсталацията на катализатор БН е установена възможност за производство на високооктанов бензин с по-висок добив и по-високо октаново число. Показано е, че този катализатор има съчетана висока селективност по бензин, типична за октан-барелов катализатор, и високо октаново число на крекинг-бензина, типично за октанов катализатор.

8. При понижаване на времето на контакт на катализатора със суровината в промишлената инсталация за каталитичен крекинг освен намаляване на относителния дял на вторичните крекинг-реакции, водещи до увеличени добиви на ценни течни продукти се наблюдава и увеличаване на относителния дял на реакциите на циклизация, водещи до по-високо съдържание на циклоалкени и арени в крекинг-бензина, което е съпроводено с увеличаване на неговото октаново число.
9. Установено е, че увеличаването на конверсията в промишлена инсталация за ККФ чрез повишаване на температурата на изход от лифт-реактора е икономически по-ефективно от увеличаването на конверсията чрез увеличаване на отношението катализатор/суровина посредством понижаване температурата на суровината

Приноси:

1. За първи път е изведен е модел за експресна оценка на прякодестилатни суровини за каталитичен крекинг, основаващ се на данни от рутинни анализи. Изведеният модел се прилага за експресна оценка на суровината за каталитичен крекинг в промишлени условия.
2. За първи път е изведена зависимост за предсказване на конверсията при каталитичен крекинг на вторични фракции с високо съдържание на арени на база данни за плътността, T_{50} и коефициента на пречупване.
3. За първи път е изследвано влиянието на хидроочистването и твърдостта на режима на хидроочистване на вакуумен газьол от Уралски нефт върху конверсията, добивите и качеството на продуктите от каталитичен крекинг, както в промишлени, така и лабораторни условия.
4. Изследвана е възможността за повишаване на конверсията, добивите и качеството на продуктите от каталитичен крекинг чрез прилагане на Арошифт процес към хидроочистен вакуумен газьол от Уралски нефт.
5. Изследванията върху влиянието на качеството на катализатора върху добивите и качеството на продуктите от каталитичен крекинг в промишлени условия се използват при селекцията на промишлените катализатори в тържните процедури за избор на доставчици на крекингови катализатори в рафинерия.
6. Изследвана е възможността за повишаване на конверсията и добивите на ценни продукти в промишлена инсталация чрез промяна на времето на контакт, температурата в реактора и температурата на суровината. Тези резултати са използвани за повишаване на рентабилността на нефтена рафинерия.

Доклади

по темата на настоящия дисертационен труд

Статии в пълен текст в специализирани издания и списания с импакт фактор:

1. Д. Стратиев, В. Галкин, И. Шишкова, Д. Минков, К. Станулов “О выходе продуктов каталитического крекинга вакуумных газойлей”, Химия и технология топлив и масел, 4, 2007, 31-34.
2. D.Stratiev, I. Shishkova, P. Zeuthen, P. Vistisen, “Fluid Catalytic Cracking Unit Performance Improvement by Application of the Topsoe Aroshift Technology”, Ind.Eng.Chem.Res., 2007, 46, 7691-7694.
3. И. Шишкова, Д. Стратиев, Т. Цингов, Г. Аргиров, „Алтернативы повышения конверсии и рентабельности установки каталитического крекинга типа флюид “, Нефтепереработка и нефтехимия, 2, 2007, 10-13.
4. D. Stratiev, M.Chomakov, I. Shishkova, G. Stratiev “Removal of basic nitrogen compounds from the fluid catalytic cracking feedstock: influence on gasoline composition”, “Oxidation Communication”, 28, No 2, 2005, 297-305.
5. И. К. Шишкова, Д. С. Стратиев, К. Г. Станулов, “Влияние азотсодержащих соединений в сырье для каталитического крекинга на состав бензина” –Химия и технология топлив и масел, 1, 2011.
6. I. Shishkova, D. Stratiev, D. Minkov, “Impact of catalyst properties and operating conditions on gasoline yield and quality in the fluid catalytic cracking”, Erdol Erdgas Kohle, 5, Mai 2009, 203-206

Части от дисертационния труд са изнесени като доклади и постерни съобщения на научни форуми и конференции:

1. D. Stratiev, Iv. Shishkova, “Conversion of pyrolysis pitch and cycle oils in the fluid catalytic cracking”, Proc. 43th International Petroleum Conference, Bratislava, September 25th – 26th, 2007.
2. Stratiev, I. Shishkova, M. Chomakov, “Effect of basic nitrogen compounds in the fluid catalytic cracking feed on gasoline composition”, 42nd International Petroleum Conference, October 11th-12th, 2005, Bratislava, Slovak Republic.
3. D.Stratiev, I. Shishkova, P. Zeuthen, P. Vistisen, “Fluid Catalytic Cracking Unit Performance Improvement by Application of the Topsoe Aroshift Technology” Национална конференция по Катализ, БАН, София, ноември 2009.
4. I. Shishkova, D. Stratiev, K. Stanulov, Dependence of FCC catalyst selectivity on feed hydrotreatment, 7 Национална конференция по химия, ХМТУ-София, 2011.
5. Dicho S. Stratiev, Ivelina K. Shishkova, Dimitar S. Dobrev, Fluid Catalytic Cracking feed hydrotreatment and its severity impact on product yields and quality, ISAHOF, Ixtapa-Mexico, 2011.
6. Iv. Shishkova, D. Stratiev, G. Argirov, T. Tzingov, Alternatives for increasing conversion and profitability of the fluid catalytic cracking unit, Национална конференция по Катализ, БАН, София, ноември 2007.