

Б.З.Соляр, Л.Ш.Глазов, Е.А. Климцева,
И.М. Либерзон, М.В. Мнёв, Н.Г. Годжаев

ООО «Автотехпроект»

Разработка процесса каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов: технология и аппаратное оформление

Описан новый отечественный процесс каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов, который по своим технико-экономическим показателям соответствует лучшим зарубежным аналогам. Этот процесс отличается от традиционного более жесткими условиями крекинга сырья, повышенным содержанием добавки ZSM-5 в равновесном катализаторе, проведением повторного крекинга легкого бензина в дополнительном прямоточном реакторе.

Ключевые слова: каталитический крекинг, реакторный блок, прямоточный реактор, сырьевые форсунки, сепаратор, отпарная секция реактора, циклоны, псевдооживленный слой, трубчатый воздухораспределитель, катализатор крекинга, цеолит ZSM-5, пропилен, бутилены.

При разработке технологии и аппаратного оформления процесса каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов использованы результаты экспериментальных исследований на микропилотной установке [1], опыт проектирования современных систем каталитического крекинга с традиционной технологией [2, 3] и реконструкции девяти действующих установок различных типов (Г-43-107, КТ-1, 1А/1М, ГК-3 и др.) [4–7]. Отличительными чертами этого процесса являются проведение его при высоких значениях температуры и кратности циркуляции катализатора, повышенное содержание каталитической добавки на основе цеолита ZSM-5 в равновесном катализаторе, повторный крекинг легкого бензина в дополнительном прямоточном реакторе при более жестких условиях, чем при крекинге свежего сырья.

В новом процессе предусмотрены следующие основные узлы технологического и аппаратного оформления реакторного блока, большая часть из которых надежно отработана на промыш-

ленных установках каталитического крекинга:

- основной прямоточный реактор, включающий участок ускорения регенерированного катализатора, узел ввода сырья с высокоэффективными распылительными форсунками [8] и участок контактирования сырья с катализатором в восходящем потоке;

- дополнительный прямоточный реактор крекинга рециркулирующего легкого бензина в восходящем потоке регенерированного катализатора при жестком режиме, обеспечивающем расщепление низкомолекулярных углеводородов;

- центробежно-инерционные сепараторы [9] на конце основного и дополнительного прямоточных реакторов, обеспечивающие быстрое отделение продуктов крекинга сырья и легкого бензина от отработанного катализатора;

- высокоэффективные одноступенчатые циклоны реактора, непосредственно соединенные с центробежно-инерционными сепараторами;

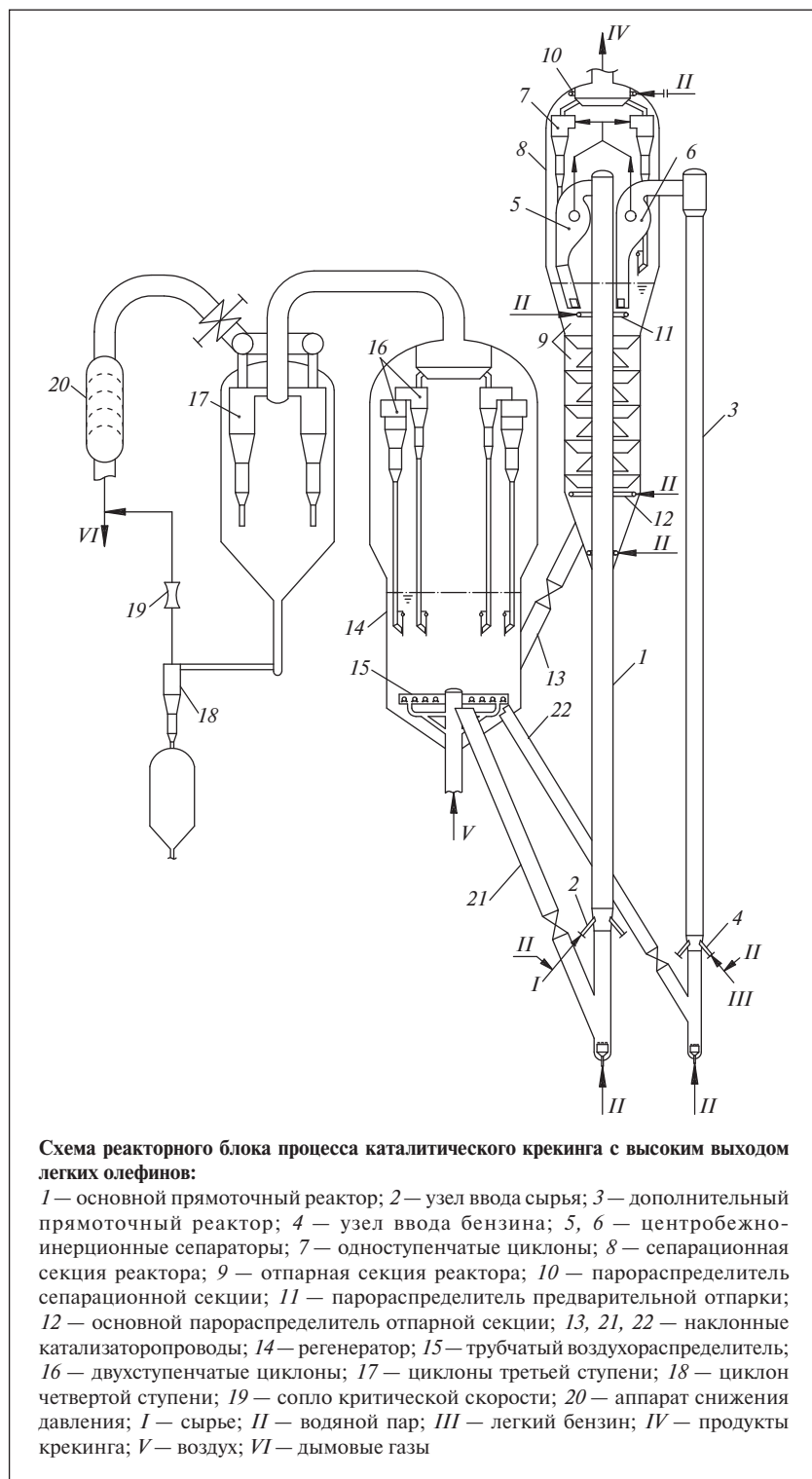
- двухстадийная отпарка отработанного катализатора, обе-

спечивающая в условиях его повышенного удельного расхода глубокую десорбцию увлеченных углеводородов;

- эксплуатируемый при повышенной линейной скорости газа в турбулентном режиме высокоэффективный регенератор, в котором размещены трубчатый воздухораспределитель усовершенствованной конструкции и двухступенчатые циклоны;

- аппарат тонкой пылеочистки дымовых газов регенерации с высокоэффективными циклонами третьей ступени.

Принципиальное устройство реакторного блока каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов показано на рисунке. Каталитический крекинг сырья (вакуумного газойля) осуществляется в основном прямоточном реакторе 1. В его нижнюю часть поступает регенерированный катализатор, который при помощи водяного пара транспортируется в узел 2 ввода сырья, где смешивается с вакуумным газойлем, подаваемым через радиальные распылительные форсунки, число которых в зависимости от производительности установки



может быть от 4 до 8. Форсунки размещаются равномерно по периметру прямоточного реактора с углом наклона 30–40° к его вертикальной оси.

Форсунка включает в качестве основных элементов камеру

предварительного диспергирования сырья и модифицированное сопло Вентури с щелевым распылительным наконечником. В камере осуществляется как диспергирование сырья путем дробления жидкой струи под

воздействием высокоскоростных струй водяного пара, так и однородное перемешивание жидкой и паровой фаз. Дополнительное диспергирование сырья выполняется в модифицированном сопле Вентури. Окончательное распыление сырья в поток катализатора осуществляется через щелевой наконечник, формирующий плоскую веерообразную струю.

Распределение скоростей потоков сырья и водяного пара по конструктивным элементам форсунок выбирается так, чтобы при умеренном перепаде давления на форсунках обеспечивалась максимальная скорость в тех их элементах, которые характеризуются наибольшей эффективностью расходования кинетической энергии паровой фазы при диспергировании сырья. При применении этих форсунок обеспечиваются образование очень мелких капель сырья размером менее 100 мкм и их равномерное распределение по поперечному сечению прямоточного реактора, что способствует практически мгновенному испарению таких капель при контактировании с горячими частицами катализатора.

После испарения сырья линейная скорость паров в прямоточном реакторе резко увеличивается и их контактирование с катализатором продолжается в восходящем разбавленном потоке при режиме, близком к идеальному вытеснению. Минимизация обратного перемешивания фаз в прямоточном реакторе способствует предупреждению вторичных реакций переноса водорода, приводящих к насыщению линейных и слаборазветвленных олефинов бензиновой фракции. Сохранение последних обеспечивает повышение выхода легких олефинов благодаря их селективному расщеплению на поверхности цеолита ZSM-5. Температура на выходе из прямоточного реактора (температура крекинга) вы-

бирается в диапазоне 540–600°C в зависимости от свойств сырья, требований к структуре выхода и качеству получаемых продуктов.

Повторный крекинг рециркулирующего легкого бензина проводится в дополнительном прямоточном реакторе 3 (см. рисунок), в нижней части которого регенерированный катализатор ускоряется водяным паром и подается в узел 4 ввода бензина. Выбор пределов выкипания легкого бензина обусловлен целесообразностью минимизации содержания в нем непревращаемой ароматики и максимального повышения содержания олефинов. Для обеспечения высокой конверсии низкомолекулярных углеводородов, отличающихся слабой реакционной способностью, процесс в дополнительном прямоточном реакторе осуществляется при жестких режимных условиях: температуре 600–650°C, кратности циркуляции катализатора 25–30.

На выходе из основного и дополнительного прямоточных реакторов продукты крекинга сырья и легкого бензина отделяются от отработанного катализатора в центробежно-инерционных сепараторах 5 и 6, предназначенных для быстрого прекращения вторичных каталитических реакций, снижающих селективность образования легких олефинов. Каждый сепаратор представляет собой компактное устройство, в котором разделение катализатора и паров происходит в результате совокупного действия центробежной и инерционной сил. По эффективности сепарации, равной 96–98%, это устройство приближается к циклону грубого разделения, но отличается от последнего более коротким временем пребывания в нем паров (0,2–0,3 с против 1,0–1,5 с в циклоне).

После отделения от отработанного катализатора продукты

крекинга сырья и легкого бензина направляются по газовыводным трубам сепараторов непосредственно на вход одноступенчатых циклонов 7 реактора. Благодаря этому обеспечивается короткое время пребывания паров в сепарационной секции 8 реактора, что позволяет минимизировать нежелательные реакции термического крекинга углеводородов с образованием сухого газа и олефинов. Уловленный в сепараторах отработанный катализатор поступает по их пылевозвратным стоякам в псевдооживленный слой отпарной секции 9 реактора.

В одноступенчатых циклонах реактора осуществляется тонкая очистка продуктов крекинга с эффективностью более 99,995%, что обеспечивает низкое содержание катализатора в остатке, отбираемом снизу ректификационной колонны, — менее 0,10% мас. Высокие эффективность и эрозионная стойкость циклонов реактора обуславливаются правильным выбором их геометрических параметров — отношения длины к диаметру корпуса, отношения площади поперечного сечения корпуса к площади входного патрубка.

Пылевозвратные стояки циклонов реактора оборудованы затворными клапанами усовершенствованной конструкции. Подвеска затворной плиты обеспечивает ее плотное прилегание к кромкам выводного патрубка. Более прочная конструкция ограничительной рамы способна выдерживать значительные циклические нагрузки при повышенной температуре. Для предупреждения отложения кокса на внутренней поверхности верхнего днища реактора сверху сепарационной секции предусмотрен кольцевой парораспределитель 10, обеспечивающий исключение застойных зон путем продувки их водяным паром.

Отпарка отработанного катализатора проводится с применением двухстадийной технологии, обеспечивающей как эффективную десорбцию увлеченных углеводородов, так и предупреждение их дальнейшего разложения с образованием сухого газа и кокса. На первой стадии отпарки осуществляется быстрое удаление углеводородов, находящихся в пространстве между частицами катализатора, путем локальной подачи водяного пара через кольцевой парораспределитель 11 предварительной отпарки непосредственно под выводным отверстием пылевозвратных стояков центробежно-инерционных сепараторов. На второй стадии отпарки осуществляется глубокое удаление адсорбированных углеводородов в нижней части отпарной секции, оборудованной конусными каскадными элементами, конструкция которых обеспечивает эффективное перекрестное контактирование водяного пара и катализатора. Водяной пар в эту зону подается через основной кольцевой парораспределитель 12. Применение технологии двухстадийной отпарки обеспечивает низкое (не более 6% мас.) содержание водорода в коксе, даже в условиях повышенного удельного расхода отработанного катализатора.

После отпарки отработанный катализатор поступает по наклонному катализаторопроводу 13, оборудованному автоматизированной шиберной задвижкой, в псевдооживленный слой регенератора 14, где осуществляется выжиг кокса с его поверхности до содержания менее 0,05% мас. в турбулентном режиме при высоких линейной скорости газа (около 1 м/с) и температуре (680–730°C). Воздух на регенерацию подается через трубчатый воздухораспределитель 15, состоящий из центральной вертикальной коллекторной трубы, четырех го-

ризонгальных раздаточных труб, на которых крепятся распределительные трубы. Последние оснащены ориентированными вниз под углом 45° ниппелями с каналом переменного сечения. Короткий входной участок канала (диафрагма) обеспечивает требуемое для равномерного распределения воздуха газодинамическое сопротивление воздухораспределителя, а удлиненный выводной участок канала большего диаметра — полное расширение струи воздуха и, как следствие, исключение эрозионного износа ниппеля.

Высокая механическая прочность и надежность трубчатого воздухораспределителя достигается благодаря устойчивой и гибкой конструкции крепления раздаточных труб, надежной конструкции соединения раздаточных и распределительных труб, выбором оптимального соотношения длины L и диаметра D распределительных труб, а также нанесением эрозионно-стойкого футеровочного покрытия на наружную поверхность воздухораспределителя.

Дымовые газы регенерации подвергаются очистке от увлеченного катализатора во внутренней системе двухступенчатых циклонов 16. Циклоны первой ступени являются высокопроизводительными, циклоны второй ступени — высокоэффективными. Пылевозвратные стойки циклонов обеих ступеней оборудуются усовершенствованными затворными клапанами. Благодаря наличию затворного клапана на первой ступени циклонов повышается надежность и устойчивость работы системы пылеулавливания регенератора при пуске и аварийных ситуациях. Эффективность пылеулавливания двухступенчатых циклонов превышает 99,997%. Усовершенствованная конструкция подвески циклонов на вращающихся тягах обеспечивает

компенсацию температурного расширения узлов циклонной системы как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях.

После регенератора дымовые газы проходят дополнительную тонкую очистку от катализаторной пыли в высокоэффективных циклонах 17 третьей ступени, установленных в отдельной стоящей компактной камере. Для повышения эффективности работы этих циклонов снизу камеры отводится небольшая часть газа через циклон 18 четвертой ступени и сопло 19 критической скорости. Комплексная пылеочистка дымовых газов регенерации позволяет сократить концентрацию пыли до менее чем 80 мг/м³.

После пылеочистки дымовые газы направляются в котел-утилизатор на рекуперацию тепла, предварительно минуя автоматизированную двухшиберную задвижку и аппарат 20 снижения давления газов от рабочего до близкого к атмосферному. Регенерированный катализатор по наклонным катализаторопроводам 21 и 22, оборудованным автоматизированными шиберными задвижками, поступает вниз основного и дополнительного прямоточных реакторов.

Для футеровки внутренней поверхности реактора, регенератора, наружных участков прямоточного реактора и катализаторопроводов предусмотрено использование современной технологии однослойного покрытия эрозионно-стойким бетоном толщиной 100–150 мм. Эта технология обеспечивает высокую надежность футеровочного покрытия при

сравнительно низких капитальных затратах.

Новый процесс каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов обеспечивает эффективную переработку как прямогонного, так и гидроочищенного вакуумного газойля с возможностью гибкого варьирования режима эксплуатации в зависимости от конъюнктуры рынка, обуславливающей требования к структуре выхода и качеству получаемых продуктов. В нем предусмотрено применение современных мелкодисперсных катализаторов крекинга обычного типа, предпочтительно способных минимизировать реакции переноса водорода, и уже освоенных в промышленности каталитических добавок с высоким содержанием цеолита ZSM-5. Рекомендуемое содержание каталитической добавки в равновесном катализаторе — 8–10% мас. Удельный расход водяного пара на распыление сырья и отпарку отработанного катализатора, давление в аппаратах реакторного блока соответствуют принимаемым при традиционной технологии каталитического крекинга.

В таблице приведена структура выхода продуктов крекинга при переработке гидроочищенного вакуумного газойля западносибирской нефти, имеющего температуру конца кипения 530°C, плотность при 20°C 885 кг/м³, содержание серы 0,06% мас. Выход целевых продуктов процесса — пропилен и бутиленов достигает соответственно 17,2 и 11,4% мас. при сравнительно низком выходе сухого газа (7%

Продукты	Выход, % мас.	Продукты	Выход, % мас.
Сухой газ	7	Бутан-бутиленовая фракция (ББФ):	20,4
Пропан-пропиленовая фракция (ППФ):	22,2	бутаны	9
		бутилены	11,4
пропан	5	Бензин C ₅ -210°C	28,4
пропилен	17,2	Остаток + кокс	22

мас.). Селективность образования пропилена и бутиленов — их доля в ППФ и ББФ составляет соответственно 0,78 и 0,56. Выход бензина равен 28,4% мас. при расчетном содержании в нем ароматических углеводородов 51,8% мас. Бензин такого качества может служить сырьем для извлечения моноциклических

ароматических углеводородов.

По выходу целевых продуктов — легких олефинов разработанный процесс не уступает зарубежным аналогичной направленности, таким как DCC («Shaw ECG», «Axens»), MAXOFIN («KBR»), PETROFCC («UOP») и др. (при условии переработки сырья одинакового качества). Выход про-

пилена может быть повышен до 20–24% мас. в случае переработки сырья с более высоким содержанием парафино-нафтеновых углеводородов, например непревращенного остатка гидрокрекинга плотностью при 20°C 840–865 кг/м³. При переработке прямогонного сырья выход пропилена снижается до 15–15,5% мас.

A new domestic catalytic cracking process with high light olefins yield and cost/performance ratio, corresponding with the best foreign analogs was presented. The process involved is distinct from the conventional catalytic cracking by more severe cracking conditions, high ZSM-5 additive concentration in equilibrium catalyst and a repetitive light naphtha cracking realization in an additional once-through reactor.

Key words: *catalytic cracking, reaction section, once-through reactor, feed injectors, separator, reactor desorber, cyclones, fluidized bed, tubular air distributor, cracking catalyst, zeolite ZSM-5, propylene, bytenes.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соляр Б.З., Аладышева Э.З., Миёв М.В. и др. — ХТТМ. — 2010. — № 2. — С. 25–30.
2. Соляр Б.З., Глазов Л.Ш., Либерзон И.М. и др. — Мир нефтепродуктов. — 2003. — № 1. — С. 9–11.
3. Соляр Б.З., Глазов Л.Ш., Климцева Е.А. и др. — Переработка нефти и газа. — 2008. — № 3. — С. 3–6.
4. Ёлишин А.И., Соляр Б.З., Глазов Л.Ш. и др. — ХТТМ. — 2004. — № 4. — С. 15–17.
5. Соляр Б.З., Глазов Л.Ш., Либерзон И.М. и др. — ХТТМ. — 2005. — № 1. — С. 25–28.
6. Соляр Б.З., Глазов Л.Ш., Климцева Е.А. и др. — Химическая техника. — 2008. — № 4. — С. 4–9.
7. Соляр Б.З., Глазов Л.Ш., Либерзон И.М. и др. — ХТТМ. — 2009. — № 2. — С. 10–11.
8. Пат. 2078115 (Россия).
9. Пат. 2115460 (Россия).

Вниманию специалистов!

И. М. Колесников

КАТАЛИЗ И ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

В книге изложены теория и практика изучения, подбора и производства катализаторов. Приведены методы и технологии синтеза катализаторов на лабораторном и промышленном уровне. Представлены основы теорий гомогенного и гетерогенного катализа. Значительное внимание уделено проблемам подбора и оптимизации состава катализаторов. Подробно излагаются ранние теории катализа и синтеза катализаторов.

Специальный раздел посвящен физико-химическим свойствам катализаторов, способам производства носителей, катализаторов и контроля их качества, управления производством на катализаторных фабриках.

Представлены технологические схемы производства наиболее распространенных в промышленности носителей и катализаторов.

Книга адресована широкому кругу инженерно-технических работников промышленных предприятий, научно-исследовательских и проектных организаций.

М.: Издательство «Техника», 2004. — 450 с.