

К. П. ЛАВРОВСКИЙ, А. М. БРОДСКИЙ и Г. А. ГАРУНОВ

ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ КРЕКИНГ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 8 IX 1953)

Высокоскоростной крекинг представляет собой процесс разложения углеводородов в условиях высокоскоростного внешнего теплообмена при малых временах реакции и при высокой температуре. Рассмотрим некоторые особенности крекинга при повышенных температурах. Прежде всего с повышением температуры скорость всех реакций, идущих при термическом крекинге, резко возрастает. Выясним, какие это вызывает изменения, помимо общей интенсификации процесса. Крекинг при повышенных температурах большинства видов минеральных масел включает в себя в качестве первой ступени реакции деструкции с образованием насыщенных и непредельных соединений с меньшей длиной углеводородной цепочки и реакции конденсации соединений, получившихся в результате деструкции. Иными словами, процесс образования из сырья нежелательных продуктов глубокой конденсации (кокса) при крекинге можно в основном представить как последовательную реакцию, причем соединения, которые, желательнo получить, играют роль промежуточных продуктов⁽¹⁾.

Максимальный выход промежуточных продуктов зависит, как известно, от соотношения скоростей отдельных реакций, т. е. в данном случае от соотношения скоростей реакций деструкции и коксообразования. На основании опытов по крекингу легких газообразных углеводородов⁽²⁾ и тяжелых масел при малых временах контакта в условиях высокоскоростного теплообмена, а также литературных данных^(3,4) нами установлено, что образование продуктов глубокого уплотнения (кокса) протекает медленнее реакций деструкции, причем скорость первого процесса возрастает с повышением температуры относительно медленно, так что с повышением температуры указанное различие в скоростях будет возрастать (см. также⁽⁸⁾). С кинетической точки зрения это вызывается тем, что реакция образования карбоидов, как и всякий процесс образования новой твердой фазы, требует многократных столкновений и имеет сравнительно небольшую энергию активации. Анализ наших, а также описанных в литературе^(3,4) экспериментов в согласии со сказанным показывает, что с ростом температуры количество образующихся при крекинге продуктов глубокой конденсации при одинаковой не слишком большой степени превращения не только не увеличивается, а даже уменьшается. Таким образом, выбирая достаточно малые времена реакции и используя рециркуляцию, можно повышать температуры, сильно увеличивая скорость термического крекинга, без увеличения выхода кокса. Из других особенностей химизма крекинга при повышенных температурах следует еще отметить то известное обстоятельство, что с повышением температуры, вследствие смещения соответствующих равновесий, увеличивается доля непредельных и ароматических соединений в продуктах крекинга.

Изучение крекинга при высоких температурах тесно связано со сложным вопросом о способе осуществления быстрого подвода значительных

количеств тепла в зону реакции для скоростного разогрева крекируемых продуктов. Приходится обращаться к известному способу интенсивного подвода тепла непосредственным контактом с частицами теплоносителя, т. е. к внешней теплопередаче. Высокоскоростной нагрев с использованием частиц теплоносителя также имеет определенные пределы применимости. Очевидно, что его уже нельзя использовать в случаях таких температур и времен процесса, при которых время разогрева становится сизмеримым с временем реакции. Поскольку на этом сравнительно простом вопросе специально пока никто не останавливался и поскольку неучет указанного обстоятельства снижает ценность ряда работ, рассмотрим вопрос о границах применимости высокоскоростного крекинга. Оценим с этой целью наименьшее время разогрева, которое достигается при высокоскоростном крекинге с помощью теории подобия. Примем, что количество заранее нагретого стационарного теплоносителя (частиц с эффективным диаметром d) во много раз больше по весу количества нагреваемого продукта. Пусть продукт, предварительно нагретый обычным способом до температуры T_0 , при которой реакция идет достаточно медленно, нужно быстро разогреть на $200-300^\circ$. Будем считать коэффициенты переноса для крекируемого продукта равными некоторому усредненному по температуре значению

$$D = \frac{\lambda}{c\rho} = \nu = a,$$

где λ — коэффициент теплопроводности, ν — коэффициент кинематической вязкости, ρ — плотность и c — удельная теплоемкость при постоянном давлении. Основываясь на формуле З. Ф. Чуханова (9) и пренебрегая передачей тепла излучением, находим, что коэффициент теплоотдачи равен:

$$\alpha = \frac{Nu \, a c \rho}{d} \cong 0,24 \frac{a c \rho}{d} (Re)^{0,83} (Re > 100) \quad (1)$$

или

$$\alpha = 0,24 \left(\frac{a}{d}\right)^{0,17} \nu^{0,83} c \rho, \quad (2)$$

где ν — линейная скорость обтекания частиц. Поскольку мы приняли, что количество теплоносителя много больше количества разогреваемого продукта, изменением температуры теплоносителя T_τ при оценке времени разогрева можно пренебречь. В этом случае

$$c \frac{d(T - T_\tau)}{dt} = \alpha S (T - T_\tau), \quad (3)$$

где S — поверхность теплоносителя, отнесенная к единице массы нагреваемого продукта. Интегрируя (3) и принимая за время разогрева Θ время, за которое разность $T - T_\tau$ уменьшится в e раз, находим, что

$$\Theta = \frac{c}{\alpha S} = \frac{1}{0,24 S \rho \nu^{0,83}} \left(\frac{d}{a}\right)^{0,17}. \quad (4)$$

С помощью простых рассуждений получаем, что

$$S = \frac{6}{d\rho} \frac{1 - \gamma}{\gamma} \quad (5)$$

(где γ — порозность), откуда окончательно находим формулу для времени разогрева

$$\Theta = \frac{d^{,17}}{1,44 \cdot \nu^{0,83} a} \frac{\gamma}{\gamma}. \quad (6)$$

Формула (6) верна при $Re > 100$ и при условии, что отношения весовых количеств теплоносителя и нагреваемого продукта больше единицы. Выражение для времени разогрева (6) очень слабо зависит от значения коэффициента переноса α , что характерно для процессов с развитой турбулентностью. В рассматриваемом случае всегда $\alpha^{0,17} = 1$ (см⁷/сек), благодаря чему время разогрева определяется только диаметром частиц и скоростью потока и почти не зависит от свойств нагреваемых продуктов. При $Re < 100$ формула (6) перестает быть справедливой. Вместо нее при $Re < 10$, когда $Nu = const = 2$, получается другое выражение

$$\Theta = \frac{d^2}{12\alpha} \frac{1 - \gamma}{\gamma} \quad (7)$$

В промежуточной области $10 < Re < 100$ можно пользоваться интерполяцией между формулами (6) и (7). Выражения для времени разогрева (6) и (7) показывают, что в условиях высокоскоростного крекинга Θ имеет порядок 10^{-4} сек.

Таблица 1

Физико-химическая характеристика исходного сырья

Сырье	d_{4}^{20}	Элемент. состав, вес. %				% асфальтенов	Активных смол	Фракционный состав, вес. %						
		C	H	S	N			нач. кип.°	<350°	350-400°	400-425°	>425°	потери	
№ 1	1,0839	85,2	9,2	3,4	0,54	29,0	—	—	—	—	—	—	—	—
№ 2	0,9510	85,5	11,4	2,4	0,50	7,0	65,0	150	10,5	8,5	75,0	76,0	—	—
№ 3	0,8967	—	—	1,77	—	0,41	20,0	310	11,6	44,7	39,7	3,0	1,0	—

Особый интерес представляет высокоскоростной крекинг тяжелых масел, при котором целесообразно сырье разбавлять газообразными углеводородами или водяным паром. Это позволяет снизить выход кокса и соответственно повысить выход жидких фракций. Отметим, что применение при химической деструкции тяжелого сырья газообразных разбавителей является распространенным приемом (1, 6, 7).

Таблица 2

Сырье	Т-ра конца кипен. отпариваемых фракций в °	Т-ра подаваемого теплоносителя в °	Т-ра в середине реактора в °	Время реакции в сек.	Кoeff. дифф. рециркуляции	Колич. циркулирующего газа в % на загрузку	Выход в % по весу на сырье			
							фракции выкипающих		кокса	газа и потерь
							до 205°	от 205 до 330°		
№ 1	205	915	670	0,13	2,0	13,8	28	—	31	41
№ 2	360	900	700	0,10	2,0	13,8	29	48	6,2	16,8
№ 3	205	930	690	0,12	3,0	18,0	61	—	5	34

Таблица 3

Свойства дистиллатов высокоскоростного крекинга

Фракции	Сырье № 1				Сырье № 2				Сырье № 3			
	d_{4}^{20}	% сульфированных	нон. число по Марго-шесу	%S	d_{4}^{20}	% сульфированных	нон. число по Марго-шесу	%S	d_{4}^{20}	% сульфированных	нон. число по Марго-шесу	%S
С конц. кип. 205°	0,7869	91,9	198,3	0,8	0,8012	36,0	173	0,5	0,7984	95,0	143,0	0,5
205—360°	0,9311	89,0	58,1	—	0,9160	68,0	41	1,2	0,9244	76,0	44,7	1,7
>360°	1,0613	—	—	3,8	1,050	—	—	2,4	1,021	—	—	—

Оказывается, что высокоскоростной крекинг тяжелых нефтепродуктов лучше всего проводить при температурах порядка 700° и времени контакта 0,1 сек.; следовательно, здесь требуется очень быстрый нагрев сырья и быстрое охлаждение продуктов крекинга, чтобы соблюсти заданное время реакции. В табл. 2 приводятся результаты опытов на специальной установке с двигающимся теплоносителем с тремя видами тяжелого сырья, характеристика которого дана в табл. 1 (при рециркуляции остатка). В табл. 3 приведена характеристика получающихся дистиллатов. Как видно из табл. 3, получающиеся дистиллатные фракции содержат большое количество сернистых и непредельных соединений; в результате риформинга этих дистиллатов в условиях процесса ароматизации получается высококачественный стабильный продукт. Фракцию высокоскоростного крекинга, выкипающую в пределах $205\text{--}360^{\circ}$, оказывается наиболее выгодным подвергать гидрогенизации над стационарным катализатором.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
17 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Н. Обрядчиков, *Технология нефти*, 2, М., 1952. ² К. П. Лавровский, А. М. Бродский, *ДАН*, 72, № 4, 754 (1950). ³ R. C. Archibald, N. C. May, B. S. Greensfelder, *Ind. and Eng. Chem.*, 44, № 8, 1811 (1952). ⁴ В. W. Jones, M. R. Neuworth, *ibid.*, 44, № 12, 2872 (1952). ⁵ Д. А. Франк-Каменецкий, *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*, изд. АН СССР, М., 1947. ⁶ Н. Д. Зелинский, М. Б. Михайлов, Ю. А. Арбузов, *Труды*, 2, стр. 665; *ЖОХ*, 4, 856 (1934). ⁷ Н. А. Бутков, Н. А. Шекин, *Нефт. хоз.*, № 8—9, 40 (1945); Н. А. Бутков, Д. Н. Левченко, там же, № 4, 46 (1947); Н. А. Бутков, *Ароматизация нефтяных углеводородов*, М., 1947. ⁸ М. Д. Тиличеев, *Химия крекинга*, М., 1941. ⁹ З. Ф. Чуханов, *Изв. АН СССР, ОТН*, 10, 1341 (1947).