

DOI: 10.15593/2224-9400/2017.4.15

УДК 665.64

А.Н. Чудинов, Е.С. Денисламова, Д.В. ПершинПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СОСТАВА И СВОЙСТВ
ПРОДУКТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА
В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ ОТ КАЧЕСТВА
СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРОЦЕССА**

Процесс каталитического крекинга является одним из наиболее крупнотоннажных процессов нефтепереработки. Каталитический крекинг в псевдоожигенном слое катализатора (ККФ) в свою очередь является наиболее распространенным на сегодняшний день вариантом реализации процесса. Основной целью данного процесса является производство качественных высокооктановых компонентов бензина и ценных углеводородных газов, применяемых в качестве сырья нефтехимического синтеза. Состав и качество сырьевых компонентов крекинга во многом определяют состав и качество получаемых продуктов. Понимание свойств сырья и их влияния на процесс представляет одну из первоочередных задач в рамках обеспечения стабильной работы установок. Важными параметрами сырья, которые будут определять эффективность его переработки, являются фракционный состав, плотность, коксуемость, наличие сернистых и азотистых соединений, тяжелых металлов и др.

Изменение качества добываемой нефти неизбежно будет влиять на качество сырьевых компонентов, вовлекаемых в процесс ККФ, поэтому становится актуальным исследование их свойств, особенностей их превращения, оценка количества и состава получаемых продуктов.

В данной работе представлены результаты исследования превращения трех тяжелых нефтяных фракций, в том числе гидроочищенной, в процессе ККФ. Определены основные параметры исследуемых сырьевых компонентов: фракционный состав, плотность, коксуемость по Конрадсону. Исследовано влияние соотношения катализатор/сырье (К/С) на состав образующихся продуктов ККФ.

Ключевые слова: каталитический крекинг в псевдоожигенном слое, вакуумный газойль, тяжелый газойль гидрокрекинга, нефтепереработка.

A.N. Chudinov, E.S. Denislamova, D.V. Pershin

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

RESEARCH OF FLUID CATALYTIC CRACKING PRODUCTS QUALITY DEPENDENCE ON THE FEEDSTOCK PARAMETERS

Catalytic cracking (CC) is one of the most large-capacity oil refining processes. Fluid catalytic cracking is the most common version of CC processes at present. The main purposes of FCC is production of high-octane gasoline components and liquefied petroleum gas. The last one is valuable feed of several petrochemical processes, such as MTBE synthesis or alkylation.

FCC feedstock composition and quality directly determine amount and type of FCC products. Understanding of the feed parameters influence on the cracking process is the question of high priority if one wants to operate FCC unit correctly. The feedstock most important characteristics are fraction composition, density, coking ability, amount of sulphur and nitrogen-containing compounds, heavy metals concentration etc.

Changes of crude oil properties are inevitable cause changes parameters of FCC feeds. So it is issue of great importance to evaluate stock characteristics and conversion, including formed products composition.

In this paper, results of several FCC feeds, including hydrotreated one, are presented. Feeds parameters, such as, fraction composition, density, Conradson carbon, were determined. Influence of cat-to-oil ratio on the FCC products was investigated.

Keywords: *fluid catalytic cracking, vacuum gasoil, hydrotreated gasoil, oil refine.*

Для глубокой переработки нефти с целью производства бензина решающее значение имеет каталитический крекинг, позволяющий из малоценного тяжелого сырья получать высококачественный компонент автобензина с октановым числом 89–94 (ИМ) или 80–95 (ММ). При этом образуется значительное количество газа, богатого пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциями. Установки каталитического крекинга являются также источником сырья для химической промышленности: из газойлей крекинга получают сажевое сырье и нафталин, тяжелый газойль может служить сырьем для производства высококачественного «игольчатого» кокса [1].

Для увеличения доли выхода бензиновой фракции было предложено подвергать повторной переработке побочный продукт каталитического процесса крекинга – фракцию 220–350 °С (LCO), богатую поли-

ядерными ароматическими соединениями. Для повышения эффективности повторного крекирования LCO подвергали селективному гидрированию. Конверсия исходного LCO составила 38,24 мас. %, а после гидрирования – 64,09 мас. %, выход бензина был равен 50,83 мас. % [2, 3].

В рамках работ по утилизации полимерных отходов авторы [4] исследовали процесс ККФ, в котором в качестве сырья использовали отходы полиэтилена низкой плотности, растворенные в вакуумном газойле. Результаты экспериментов показали, что продукты переработки такой смеси по своему составу и количеству мало отличаются от продуктов крекинга традиционных сырьевых компонентов.

Авторы статьи [5] исследовали реакционную способность в условиях ККФ различных компонентов кубового остатка атмосферной колонны: парафинонафтового, ароматического, смоляного и асфальтенового. Разделяли кубовый на компоненты методом SARA, который основан на их различной растворимости и полярности. В этом методе асфальтены отделяются от других углеводородных компонентов путем добавления n-алкана. Затем оставшиеся компоненты, называемые мальтенами, разделяются три фракции при помощи жидкостной хроматографии среднего давления на насыщенные углеводороды, ароматические соединения, смолы. Наибольший выход сжиженного нефтяного газа и бензина был получен при превращении парафинонафтовой составляющей и смол, при этом смолы давали наибольшее количество кокса. Переработка ароматической фракции показала промежуточные результаты.

В статье [6] предлагается подавать регенерированный катализатор в реактор с меньшей температурой и большим соотношением катализатора к сырью. Это позволяет увеличить преобладание каталитического крекинга над термическим. Эксперименты показали, что более низкая температура регенерированного катализатора и более высокое соотношение катализатор–сырье улучшают начальные условия контакта между катализатором и исходным сырьем, что приводит к увеличению конверсии с 63,84 до 72,52 мас. %, выход бензина увеличился более чем на 12 мас. %, а выход кокса и сухого газа несколько снизился. В работе [7] авторами описан метод снижения содержания олефинов в бензиновой фракции ККФ. Они исследовали влияние параметров реакции и состав сырья на степень конверсии олефинов в реакторе ККФ. Результаты экспериментов показали, что помимо изменения параметров реактора большое влияние оказывает диапазон выкипания фракции

и содержание в нем олефинов. Чем больше диапазон кипения фракции, тем больше идет конверсия олефинов, но больше выход сухого газа и кокса. Более высокое содержание олефинов приведет к более высокой конверсии бензина, снижению выходов сухих газов и кокса.

Пропилен является одним из важных компонентов для нефтехимической промышленности. Он используется в производстве полипропилена, пропиленоксида, акрилонитрила, кумола, акриловой кислоты и других продуктов [8]. Блоки ККФ составляют около 35 % глобальной мощности по производству пропилена, а пиролизом вырабатывается около 50 % [9]. Так, в статье [10] авторы предложили модификацию катализатора HZSM-5. Изменение соотношения Si/Al от 30 до 280 позволило увеличить выход легких олефинов с 18,1 до 27,4 мас. %. В дальнейшем катализатор был модифицирован марганцем, что позволило увеличить выход легких олефинов до 29,2 мас. %. Для увеличения выхода пропилена авторы работы [11] испытывали катализатор USY с различными пористыми структурами цеолита SSZ-74, SSZ-33, MCM-22, MCM-36, ZSM-5, TNU-9, IM-5 и ферриерит. Выход пропилена на немодифицированном катализаторе составил 7 мас. %, в то время как на ферриерите и MCM-36 выход показал больше на 4 мас. %. Увеличение выхода легких олефинов было связано с крекингом реакционно-способных классов бензиновой фракции (главным образом олефинов и изопарафинов). Те же авторы в работе [12] в качестве каталитических добавок ККФ для крекинга ВГО исследовали среднепористые цеолиты SVR, ITN и MFI с различными отношениями Si/Al. Выход пропилена и легких олефинов на немодифицированном катализаторе соответствует 7,0 и 16,1 мас. %, SVR-120 – 13,5 и 28,9 мас. %, MFI-280 – 12,9 и 28,7 мас. %. Выход бензина уменьшился с 40 до 26 мас. %, но его октановое число возросло с 80 до 82–89. В исследовательской работе [13] были испытаны традиционный цеолит ZSM-5, мезопористый цеолит ZSM-5 (мезо-Z), TNU-9 и SSZ-33 в качестве добавок к коммерческому равновесному катализатору USY ККФ. Самый высокий выход пропилена 12,2 мас. % был достигнут по сравнению с USY / мезо-Z по сравнению с 9,0 мас. % по USY / ZSM-5 и USY / TNU-9 при аналогичном снижении выхода бензина. Повышенный выход пропилена над мезо-Z объясняется его мезопорами, которые подавляют реакции вторичного и водородного переноса.

Помимо модифицирования старых катализаторов и синтеза новых увеличить выход пропилена можно изменением сырья и параметров режима ККФ. В работе [14] предлагается проведение каталитиче-

ского крекинга в псевдоожигенном слое в очень жестких условиях (HSFCC), а именно при температуре 600 °С, времени контакта 0,5 с и соотношении катализатора и сырья, равном 30. Выход пропилена составляет 25 мас. %, бензина – 30 мас. %.

Экспериментальная часть

Превращение исследуемых сырьевых компонентов проводили на установке ACE R+ при температуре 530 °С, режим псевдоожигения создавали с помощью азота. Массовое соотношение катализатор/сырье (К/С) было равно 6. Испытания проводили в соответствии со стандартом ASTM D7206/D7206M. Количество кокса, образовавшегося на катализаторе в результате процесса ККФ, определяли с помощью ИК-ячейки по количеству CO₂, выделившегося в процессе регенерации катализатора.

Состав газообразных продуктов крекинга анализировали в режиме on-line на газовом хроматографе Agilent 7890В с пламенно-ионизационным детектором для определения углеводов и детектором по теплопроводности для анализа водорода. Метод определения фракционного состава сырьевых компонентов и жидких продуктов крекинга реализован на газовом хроматографе Agilent 7890В с пламенно-ионизационным детектором. Используется капиллярная колонка с внутренним диаметром 0,53 мкм и длиной 5 м. В качестве газоносителя используется гелий. Обработка результатов хроматографии проводилась с использованием специального программного обеспечения AC SimDis. Групповой состав бензиновых фракций продуктов ККФ анализировала методом газовой хроматографии на приборе Agilent 7890В с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой диаметром 0,35 мкм и длиной 100 м. Обработку результатов хроматографии выполняли с помощью программного обеспечения DNA+. Погрешность параллельных измерений составила 3 %.

Результаты и обсуждение

Для исследуемых сырьевых компонентов был определен ряд параметров: фракционный состав, плотность, коксуемость по Конрадсону (табл. 1).

Самую низкую коксуемость показал ТГГ. Сырье крекинга с меньшей коксуемостью является предпочтительным в плане продления срока службы катализатора и снижения затрат на его регенерацию.

Характеристика сырьевых компонентов

Параметр	ВГН	ВГГ	ТГГ
Температура выкипания, °С, при фракционном составе (ASTM 7213), мас. %:			
н.к.	248,4	249,0	270,0
10	346,2	357,0	345,0
50	427,6	447,0	410,1
90	516,8	547,6	480,0
к.к.	577,6	607,8	560,0
Плотность, г/см ³	0,918	0,926	0,881
Коксуемость по Конрадсону, мас. %	0,65	1,68	0,02

В процессе ККФ используется цеолитный катализатор со следующими характеристиками:

насыпная плотность, г/мл	0,79
удельная поверхность, м ² /г	134
распределение по размерам частиц, %:	
0–20 мкм	0
0–40 мкм	0,1
0–60 мкм	20,5
0–80 мкм	69
0–105 мкм	93
0–149 мкм	99,5
индекс Дэйвисона	6,4

Выход газообразных продуктов (Н₂, С₁–С₄) при переработке ВГН, ВГГ и ТГГ соответственно составил 22,97; 23,62 и 21,74 % от массы продуктов крекинга.

Был проанализирован состав газообразных, жидких и твердых продуктов крекинга FCC (табл. 2, 3).

При переработке ВГН в газообразных продуктах выше содержание олефинов С₃–С₄, которые представляют ценность как сырье для процессов нефтехимического синтеза, например, для процессов алкилирования и синтеза метил-*трет*-бутилового эфира. Количество парафиновых углеводородов несколько ниже в продуктах крекинга ТГГ.

Фракционный состав жидких продуктов определяли по методу SimDis с помощью газовой хроматографии. Анализ проводили на капиллярной колонке длиной 5 м, детектор – пламенно-ионизационный, газ-носитель – гелий. Данный метод анализа основан на стандарте ASTM 7213. Фракционный состав продуктов крекинга представлен в табл. 4.

Таблица 2

Состав газообразных продуктов крекинга FCC

Компонент	Выход газообразных продуктов, мас. %, при использовании в качестве сырья ВГ и ТГГ		
	ВГН	ВГG	ТГГ
Водород	0,26	0,29	0,26
Метан	0,83	1,18	0,65
Этан	0,56	0,70	0,41
Этилен	0,89	0,86	0,61
Пропан	1,37	1,68	1,29
Пропилен	6,74	5,70	6,06
Изобутан	4,55	5,47	4,65
н-Бутан	0,97	1,40	1,09
Олефины C ₄	6,78	6,34	6,72
Бутадиен	0,02	0	0

Таблица 3

Результаты превращения исследованных сырьевых компонентов в процессе FCC

Компонент	ВГН	ВГG	ТГГ
Конверсия	71,38	78,37	73,73
Выход бензина	43,60	47,09	49,33
Количество кокса	4,82	7,66	2,66

Таблица 4

Фракционный состав (мас. %) жидких продуктов крекинга

Фракция	ВГН	ВГG	ТГГ
н.к. – 221 °С	51,3	52,8	57,3
221 – 343 °С	29,5	28,7	24,35
343 °С – к.к.	19,2	18,5	18,35

С помощью газовой хроматографии исследован состав бензиновых фракций, образующихся при крекинге ВГН, ВГG и ТГГ. Результаты анализа представлены в табл. 5.

Следует отметить, что в бензине ТГГ содержатся C₃–C₄, бензин ВГ начинается с C₅. Как видно из табл. 5, в бензиновой фракции, полученной при переработке ТГГ и ВГН, содержится меньше ароматических углеводородов, но больше изопарафинов и олефинов. Октановое число, рассчитанное с помощью программы DNA+, составляет 78 для бензина, полученного при крекинге ВГG, 74,4 и 75 – для бензина, полученного при переработке ВГН и ТГГ соответственно. Бензиновые

фракции крекинга ВГН и ТГГ имеют меньшее октановое число, но содержат в своем составе меньше ароматических и больше изопарафиновых углеводородов, чем бензин, полученный из ВГГ, и являются более экологичными.

Таблица 5

Групповой углеводородный состав (мас. %) бензиновой фракции продуктов крекинга

Сырьевой компонент	н-Парафины	Изопарафины	Олефины	Нафтены	Ароматика	ОЧИМ
ВГН	2,49	31,30	29,08	10,90	26,23	74,4
ВГГ	2,56	30,82	23,84	8,48	34,31	78
ТГГ	2,92	32,10	29,06	9,54	26,38	75

На основании полученных данных по переработке ВГН, ВГГ и ТГГ можно предположить, что ТГГ является более предпочтительным сырьем для процесса FCC. Поскольку газойль гидрокрекинга содержит в своем составе меньше ароматических углеводородов, при его переработке в процессе FCC наблюдается меньшая степень закоксованности катализатора. Кроме того, в газойле гидрокрекинга содержится меньшее количество гетероатомных соединений и металлов, которые также являются ядами катализаторов. Несмотря на меньшую, чем для ВГГ, степень конверсии, крекинг ТГГ позволяет вырабатывать больше компонентов бензина и олефинов C₃–C₄.

Выводы

В рамках данной работы была исследована возможность вовлечения в процесс каталитического крекинга FCC тяжелых фракций нефтепродуктов: фракций вакуумного негидроочищенного газойля и газойля гидрокрекинга. Установлено, что в сравнении с фракциями вакуумного негидроочищенного газойля ВГН и ВГГ, при переработке тяжелого газойля гидрокрекинга степень конверсии ниже, но выше выход бензина и углеводородов C₃ и C₄. Бензин, получаемый при этом, содержит в своем составе меньше ароматических углеводородов и больше парафинов изостроения. Кроме того, при крекинге ТГГ ниже степень закоксованности катализатора, а сам газойль содержит меньше гетероатомных соединений и металлов, отравляющих катализатор.

Список литературы

1. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти: в 2 ч. – Ч. 2. Деструктивные процессы. – М.: КолосС, 2007. – 334 с.
2. Synergistic Process for FCC Light Cycle Oil Efficient Conversion To Produce High-Octane Number Gasoline / Nan Jin [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2016. – Vol. 55 (17). – P. 5108–5115.
3. Fluid Catalytic Cracking of Hydrogenated Light Cycle Oil for Maximum Gasoline Production: Effect of Catalyst Composition / Haina Zhang [et al.] // *Energy Fuels*. – 2017. – Vol. 31 (3). – P. 2749–2754.
4. Refinery Nonconventional Feedstocks: Influence of the Coprocessing of Vacuum Gas Oil and Low Density Polyethylene in Fluid Catalytic Cracking Unit on Full Range Gasoline Composition / A.O. Odjo, A.N. García, A. Marcilla // *Energy Fuels*. – 2014. – Vol. 28 (2). – P. 1579–1593.
5. Reactivity of the saturated, aromatic and resin fractions of ATR resids under FCC conditions / R. Pujro [et al.] // *Fuel*. – 2014. – Vol. 119. – P. 219–225.
6. Laboratory-Scale Experiments and Industrial Practice of Low-Temperature Contact and High Ratio of Catalyst to Oil in the FCC Process / Gang Wang [et al.] // *Energy Fuels*. – 2013. – Vol. 27 (3). – P. 1555–1563.
7. In Situ Upgrading of Light Fluid Catalytic Cracking Naphtha for Minimum Loss / Jinhong Zhang [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2013. – Vol. 52 (19). – P. 6366–6376.
8. Recent advances in reactions of alkylbenzenes over novel zeolites: the effects of zeolite structure and morphology / S. Al-Khattaf [et al.] // *Catalysis Reviews Science and Engineering*. – 2014. – Vol. 56. – P. 333–402.
9. Knight J., Mehlberg R. Maximize propylene from your FCC unit // *Hydrocarbon Processing*. – 2011. – Vol. 90. – P. 91–95.
10. Modified HZSM-5 as FCC additive for enhancing light olefins yield from catalytic cracking of VGO / O. Awayssa [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 477. – P. 172–183.
11. Catalytic cracking of Arabian Light VGO over novel zeolites as FCC catalyst additives for maximizing propylene yield / A.I. Hussain [et al.] // *Fuel*. – 2016. – Vol. 167. – P. 226–239.
12. Catalytic cracking of vacuum gasoil over –SVR, ITH, and MFI zeolites as FCC catalyst additives / Abdelrahman I. Hussain [et al.] // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 161. – P. 23–32.
13. Siddiqui M.A.B. Enhancing propylene production from catalytic cracking of Arabian Light VGO over novel zeolites as FCC catalyst additives // *Fuel*. – 2011. – Vol. 90. – P. 459–466.

14. Parthasarathi R.S., Alabduljabbar S.S. HS-FCC High-severity fluidized catalytic cracking: a newcomer to the FCC family // *Applied Petrochemical Research*. – 2014. – № 4. – P. 441–444.

References

1. Kapustin V.M., Gureev A.A. Tekhnologiya pererabotki nefi. Chast' vtoraya. Destruktivnye protsessy [The technology of oil refining. Part 2. Destructive processes]. Moscow, KolosS, 200, 334 p.

2. Nan Jin et al. Synergistic Process for FCC Light Cycle Oil Efficient Conversion To Produce High-Octane Number Gasoline. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, vol. 55 (17), pp. 5108–5115.

3. Haina Zhang et al. Fluid Catalytic Cracking of Hydrogenated Light Cycle Oil for Maximum Gasoline Production: Effect of Catalyst Composition. *Energy Fuels*, 2017, vol. 31 (3), pp. 2749–2754.

4. Odjo A.O., García A.N., Marcilla A. Refinery Nonconventional Feedstocks: Influence of the Coprocessing of Vacuum Gas Oil and Low Density Polyethylene in Fluid Catalytic Cracking Unit on Full Range Gasoline Composition. *Energy Fuels*, 2014, vol. 28 (2), pp. 1579–1593.

5. Pujro R. et al. Reactivity of the saturated, aromatic and resin fractions of ATR resids under FCC conditions. *Fuel*, 2014, vol. 119, pp. 219–225.

6. Gang Wang et al. Laboratory-Scale Experiments and Industrial Practice of Low-Temperature Contact and High Ratio of Catalyst to Oil in the FCC Process. *Energy Fuels*, 2013, vol. 27 (3), pp. 1555–1563.

7. Jinhong Zhang et al. In Situ Upgrading of Light Fluid Catalytic Cracking Naphtha for Minimum Loss. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, vol. 52 (19), pp. 6366–6376.

8. Al-Khattaf S. et al. Recent advances in reactions of alkylbenzenes over novel zeolites: the effects of zeolite structure and morphology. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 2014, vol. 56, pp. 333–402.

9. Knight J., Mehlberg R. Maximize propylene from your FCC unit. *Hydrocarbon Processing*, 2011, vol. 90, pp. 91–95.

10. Awayssa O. et al. Modified HZSM-5 as FCC additive for enhancing light olefins yield from catalytic cracking of VGO. *Applied Catalysis A: General*, 2014, vol. 477, pp. 172–183.

11. Hussain A.I. et al. Catalytic cracking of Arabian Light VGO over novel zeolites as FCC catalyst additives for maximizing propylene yield. *Fuel*, 2016, vol. 167, pp. 226–239.

12. Hussain A.I. et al. Catalytic cracking of vacuum gasoil over –SVR, ITH, and MFI zeolites as FCC catalyst additives. *Fuel Processing Technology*, 2017, vol. 161, pp. 23–32.

13. Siddiqui M.A.B. Enhancing propylene production from catalytic cracking of Arabian Light VGO over novel zeolites as FCC catalyst additives. *Fuel*, 2011, vol. 90, pp. 459-466.

14. Parthasarathi R. S., Alabduljabbar Sarah S. HS-FCC High-severity fluidized catalytic cracking: a newcomer to the FCC family. *Applied Petrochemical Research*, 2014, no. 4, pp 441-444.

Получено 30.10.2017

Об авторах

Чудинов Александр Николаевич (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: can_16@mail.ru).

Денисламова Екатерина Сергеевна (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: katherin85@mail.ru)

Першин Даниэль Владимирович (Пермь, Россия) – магистрант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: can_16@mail.ru).

About the authors

Aleksandr N. Chudinov (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., 614990, Perm, e-mail: can_16@mail.ru).

Ekaterina S. Denislamova (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., 614990, Perm, e-mail: katherin85@mail.ru).

Daniel' V. Pershin (Perm, Russian Federation) – Undergraduate student, Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., 614990, Perm, e-mail: can_16@mail.ru).