

УДК 665.642.5-404; 662.592.7

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ZSM-5 К КАТАЛИЗАТОРАМ КРЕКИНГА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ВЫХОДА ЛЕГКИХ ОЛЕФИНОВ И ПРОПИЛЕНА

© 2012 г. **Б.Ф. Седghi Рухи**¹,
В.М. Капустин^{1,3},
И.М. Герзелиев²,
В.Ф. Третьяков^{2,4}

¹ Российский государственный университет нефти и газа
им. И.М. Губкина, г. Москва

² ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, г. Москва

³ ОАО «ВНИПИНефть», г. Москва

⁴ Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова

Введение

В начале XX в., в период, когда объем переработки нефти непрерывно возрастал из-за увеличивающейся потребности в топливе, возникла необходимость в очистке образующихся побочных газов. При очистке смесей отработанных газов пропилен, который присутствовал в них в больших количествах, сравнительно легко поглощался 80—90 %-ной серной кислотой. При этом образовывался изопрропилсульфат, в дальнейшем переходящий в изопрропиловый спирт. Эти исследования легли в основу производства первого нефтехимического продукта в условиях нефтепереработки: в конце 1920-х гг. американская фирма «Standard Oil Co» ввела в действие первую установку по производству изопрропилового спирта. В 1934—1939 гг. американская фирма «Carbon and Carbide Chemicals» разработала 12 новых продуктов из пропилен, тогда как из этилена производилось только 6 [1]. С этого времени непрерывно рос интерес к пропилену. Большой спрос на пропилен делает актуальной задачу увеличения его выработки на нефтеперерабатывающих заводах [2].

В настоящее время за год в мире производится более 60 млн т пропилен полимерного и химического сортов (PG/CG), при этом большая часть выпуска приходится на долю установок пиролиза, где пропилен — побочный продукт производства этилена. Однако спрос на этилен растет медленнее спроса на пропилен. Поэтому идет поиск эффективных методов получения пропилен [1—7].

Технологии. В процессе FCC перерабатывается тяжелое и недорогое сырье, при этом выход пропилен в нем выше, чем выход этилена [2]. Установки FCC достаточно легко переводятся из режима выработки моторных топлив в режим с увеличенной выработкой более легких продуктов. Первый процесс FCC в жестких условиях (при температуре 600—650 °C), так называемый «глубокий каталитический крекинг» (Deep Catalytic Cracking, DCC), был разработан компанией «Sinorec RIPP» и внедрен в начале 1990-х гг.

В настоящее время продажа эксклюзивных сублицензий на использование различных модификаций типа DCC осуществляется компаниями «Shaw Stone & Webster», «Exxon Mobil (FM)», «Orthoflow», «Kellogg Brown & Root's» (KBR). Технологии предназначены прежде всего для производства пропилен и бутиленов. При использовании оптимального сырья выход целевого продукта — пропилен — может достигать 23 мас.% [4—6].

Российскими нефтяными компаниями также учитывается перспектива роста потребности в сырье для производства полипропилен и другой нефтехимической продукции. Вступление в силу

Седghi Рухи Б.Ф. — аспирант РГУ им. И.М. Губкина. Тел.: (495) 955-42-71.
E-mail: rouhibabak@yahoo.com

Капустин В.М. — проф., зав. кафедрой «Технологии переработки нефти» РГУ им. И.М. Губкина, ген. директор ОАО «ВНИПИНефть». Тел.: (495) 795-31-32

Герзелиев И.М. — вед. науч. сотрудник ИНХС РАН им. А.В. Топчиева

Третьяков В.Ф. — д-р хим. наук, зав. отд. ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, проф. кафедры «Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива» Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова. Тел.: (495) 955-42-71.
E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

технического регламента, устанавливающего более жесткие нормативы качества автомобильных бензинов с 2012 г., влечет за собой необходимость увеличения выработки бутиленов для последующего выпуска алкилата, эфиров в качестве компонентов автомобильных бензинов. Для удовлетворения вышеуказанных потребностей на ряде российских НПЗ в перспективе планируется сооружение новых установок каталитического крекинга, ориентированных на максимальное производство пропилена и бутиленов [6].

Катализаторы. Выход легких олефинов увеличивается при применении катализаторов, которые характеризуются малой скоростью массопереноса водорода. На таких катализаторах минимизируется насыщение молекул предшественников олефинов и усиливается крекинг этих молекул в целевые олефины. Присутствие редкоземельных элементов (РЗЭ) в катализаторе крекинга влияет на скорость массопереноса водорода. При высоком содержании РЗЭ ускоряется процесс переноса водорода и соответственно гидрирования олефинов, как самых легких (в газе), так и тех, что в бензиновой фракции. При этом замедляются прямое образование олефинов и крекинг пропилена — предшественников олефинов в бензиновой фракции — и как итог снижается выход и бутиленов.

В 1980-х гг. для повышения октанового числа (ОЧ) бензина FCC в катализаторы начали вводить добавки, содержащие цеолит ZSM-5. На этом цеолите низкооктановые компоненты бензина, в первую очередь низкоразветленные олефины C_7-C_{12} и в меньшей степени парафины, селективно крекировались преимущественно в олефины C_3-C_5 , которые в дальнейшем могут быть переработаны в высокооктановые алкилаты. Кроме того, разложение низкооктановых компонентов бензина приводит к увеличению ОЧ, дополнительный рост последнего происходит также за счет возрастания в бензине доли ароматических углеводородов. В противоположность цеолитам типа Y, на цеолите типа ZSM-5 выход пропилена увеличивается в большей степени, чем выход бутенов, так как добавки с ZSM-5 в основном крекируют олефины бензиновой фракции в легкие олефины. Однако введение большого количества этих добавок приводит к снижению общей крекирующей активности катализатора FCC. Поэтому целесообразно вводить добавки с высокой концентрацией ZSM-5, что позволяет получить прирост выхода пропилена при гораздо меньшем количестве

добавки, т.е. при меньшем разбавлении катализатора крекинга [2].

Влияние добавок ZSM-5 на селективность процесса FCC изучалось в работах [8, 9]. Для превращения более тяжелого сырья, а также для прогнозирования состава конечных продуктов, необходимо вводить в цеолиты типов ZSM-5 и Y-активные компоненты, такие как фосфор, магний, цинк и некоторые другие металлы. Введение в качестве добавок в катализаторы FCC других типов цеолитов, таких как морденит, MCM-22, бета и MCM-68, обсуждалось в работах [10–15]. Бифункциональные системы ZSM-5 и $MgAl_2O_4$ как добавки были использованы для повышения выхода пропилена и для удаления SO_2 [16].

С учетом растущего интереса к процессу каталитического крекинга с высоким выходом пропилена в данной работе были проведены исследования влияния цеолитных добавок типа ZSM-5 к катализатору крекинга на выход легких олефинов.

Экспериментальная часть

Каталитический крекинг гидроочищенного вакуумного газойля проводили на лабораторной установке при атмосферном давлении в реакторе

Таблица 1
Свойства гидроочищенного вакуумного газойля

Фракционный состав*	t, °C
НК	166,1
10 %	329,3
20 %	363,5
30 %	381,9
40 %	397,8
50 %	414,9
60 %	429,5
70 %	444,2
80 %	462,0
90 %	484,1
95 %	401,2
КК	533,2
Плотность** при 20 °C, г/см ³	0,889
Массовая доля серы***, %	0,25
* ASTM D 1160	
** ASTM D 1298	
*** ASTM D 4294	

проточного типа при температуре 500 °С с весовой скоростью подачи жидкого сырья 7 ч⁻¹, время проведения эксперимента — 10 мин. Сырье — тяжелый вакуумный дистиллят из МНПЗ, состоящий в основном из высококипящих парафиновых углеводородов (16,5 %), нафтенов (48 %) и алкил-

Таблица 2

Физико-химические характеристики цеолитсодержащего катализатора RD-DMS-PM «BASF»

Показатель	Значение
Насыпная плотность, г/см ³	0,97
Структурные характеристики:	
удельная поверхность, м ² /г	91
удельный объем пор, г/см ³	0,25
средний диаметр пор, нм	10,1
Химический состав (мас.%), оксиды:	
алюминия	40,6
натрия	0,16
железа	0,55
P3Э	1,07
Фракционный состав (мас.%) при размере частиц, мкм:	
20–40	2
40–80	52
80–105	30
105–149	11
Индекс активности (по МАТ «Engelhard»)	54

Таблица 3

Физико-химические характеристики цеолитсодержащей добавки МОА

Показатель	Значение
Насыпная плотность, г/см ³	0,78
Структурные характеристики:	
удельная поверхность, м ² /г	110
индекс истираемости («Engelhard»), мас.%	1,2
средний размер частиц, мкм	95
Химический состав (мас.%), оксиды:	
ZSM-5	40
Al ₂ O ₃	29,4
Na ₂ O	0,13
Количество частиц размером 0–40 мкм. мас.%	8

Таблица 4

Физико-химические характеристики цеолита ЦВМ (ZSM-5)

Показатель	Значение
Химический состав (мас.%), оксиды:	
Al ₂ O ₃	4
Na ₂ O	0,07
Массовая доля потерь при прокаливании (650 °С), мас.%	52
Степень кристалличности, мас.%	86

бензолов (34 %). Характеристики сырья приведены в табл. 1

В качестве основы для исследований использовали равновесный цеолитсодержащий катализатор (прекурсор) RD-DMS-PM, предоставленный фирмой «BASF». Его характеристики даны в табл. 2.

В качестве добавок использовали цеолит ЦВМ (ОАО «АЗКиОС», г. Ангарск) и специальную добавку для повышения выхода олефинов (МОА) фирмы «BASF». Физико-химические характеристики добавок приведены в табл. 3 и 4.

На основе катализатора RD-DMS-PM и цеолитных добавок механическим смешением приготовлены каталитические смеси, в которых содержание ЦВМ варьировалось от 10 до 40 мас.%, а МОА — от 4 до 16 мас.%.

Анализ продуктов реакции. Газофазные продукты анализировали методом газовой хроматографии на колонках HP-PLOT/Q фирмы «Varian» (состав углеводородов) и набивной, заполненной цеолитом CaX (состав неорганических соединений). Анализ жидких продуктов проводили по стандарту ASTM D2887. Химический состав бензина, в частности содержание в нем ароматических углеводородов, определяли на хроматомасс-спектрометре Finnigan MAT 95XL (капиллярная колонка Varian VF-5ms, длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина фазы 0,25 мкм, газ-носитель — гелий, режим работы: температура инжектора 270 °С, начальная температура печи хроматографа 30 °С, затем в изотермическом режиме в течение 5 мин с последующим нагревом до 300 °С со скоростью 10 °С/мин). Для идентификации компонентов использовали референсные масс-спектры, представленные в базе данных NIST/EPA/NIH 08.

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов представлены в табл. 5 и на рис. 1–3.

Таблица 5

Состав продуктов реакции в процессе крекинга вакуумного газойля на катализаторе RD-DMS-PM с добавками MOA и ЦВМ (500 °С, 1 атм, объемная скорость подачи жидкого сырья 7 ч⁻¹)

Продукты реакции	RD-DMS-PM	RD-DMS-PM + MOA, мас. %				RD-DMS-PM + ЦВМ, мас. %			
		40	30	20	10	16	12	8	4
Количество									
Газ	10,0	30,8	27,0	25,1	22,0	33,7	34,0	37,0	25,0
Сухой газ	2,0	8,2	5,5	5,6	4,7	10,9	10,0	10,7	6,2
В том числе этилен	0,4	4,3	3,0	2,7	2,0	6,2	6,0	6,3	3,7
Пропан-пропиленовая фракция	2,7	13,4	11,5	11,0	9,0	15,2	15,4	17,0	10,8
В том числе пропилен	2,0	11,2	9,2	9,1	7,5	8,5	9,2	11,5	7,5
Бутан-бутиленовая фракция	5,3	9,2	8,5	8,5	8,3	7,6	8,6	9,3	8,0
В том числе бутилены	3,5	6,7	5,4	6,1	5,8	4,0	4,85	4,8	4,65
Бензиновая фракция (нк-200 °С)	42,0	26,3	28,2	29,5	32,1	26,0	27,5	24,5	28,9
Легкий газойль (200–320 °С)	21,0	19,0	20,0	20,0	20,4	15,5	16,9	16,0	19,4
Остаток (> 320 °С)	22,0	18,4	19,4	20,0	20,4	18,4	15,6	17,1	21,5
Кокс + потери	5,0	5,5	5,4	5,4	5,1	6,4	6,0	5,4	5,2

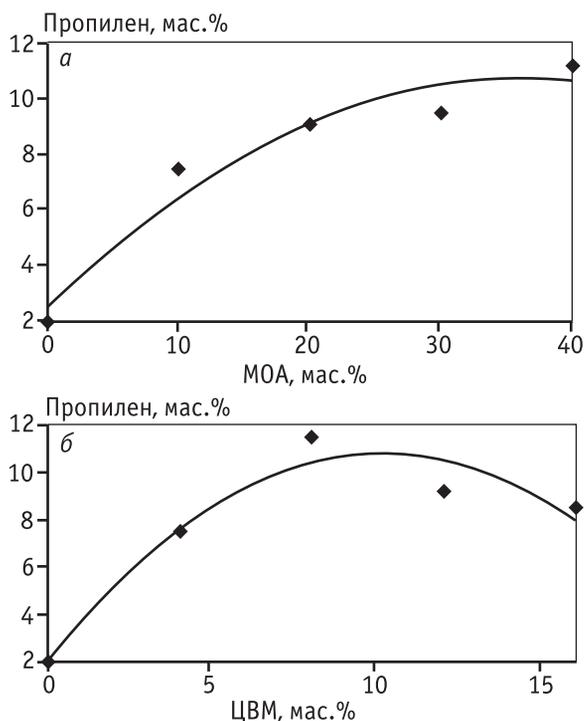


Рис. 1. Зависимость выхода пропилена от количества добавок MOA (а) и ЦВМ (б) к катализатору крекинга RD-DMS-PM

Из них следует, что с введением цеолитных добавок MOA и ЦВМ в RD-DMS-PM существенно повышается выход газообразных продуктов. При этом на катализаторе с добавкой MOA выход газа растет с

увеличением содержания добавки и при 40 % MOA достигает 30,8 %. На катализаторе с цеолитом ЦВМ максимальный выход газа (37 %) получен при 8 % ЦВМ.

В состав газа входят фракции: этан-этиленовая, пропан-пропиленовая (ППФ) и бутан-бутиленовая (ББФ); они содержат легкие олефины C₂–C₄.

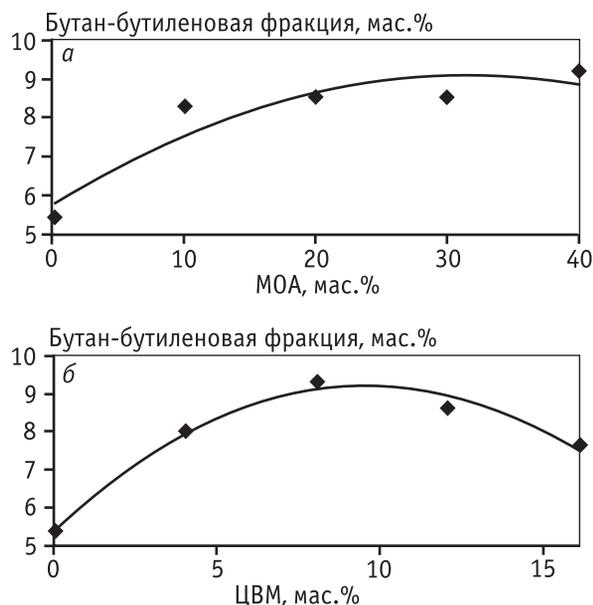


Рис. 2. Зависимость выхода бутан-бутиленовой фракции от количества добавок MOA (а) и ЦВМ (б) к катализатору крекинга RD-DMS-PM

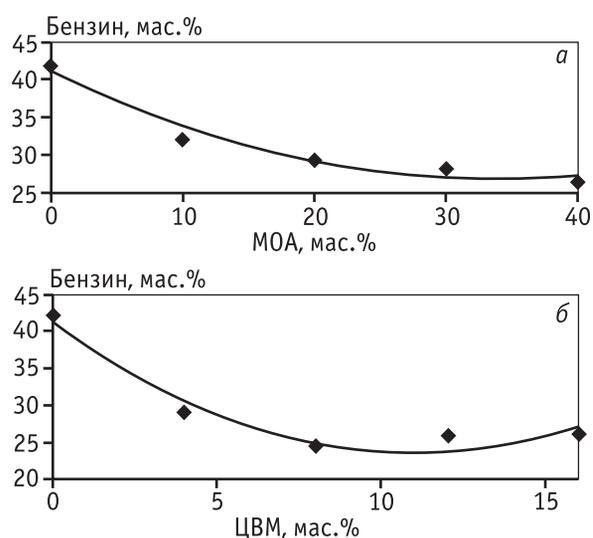
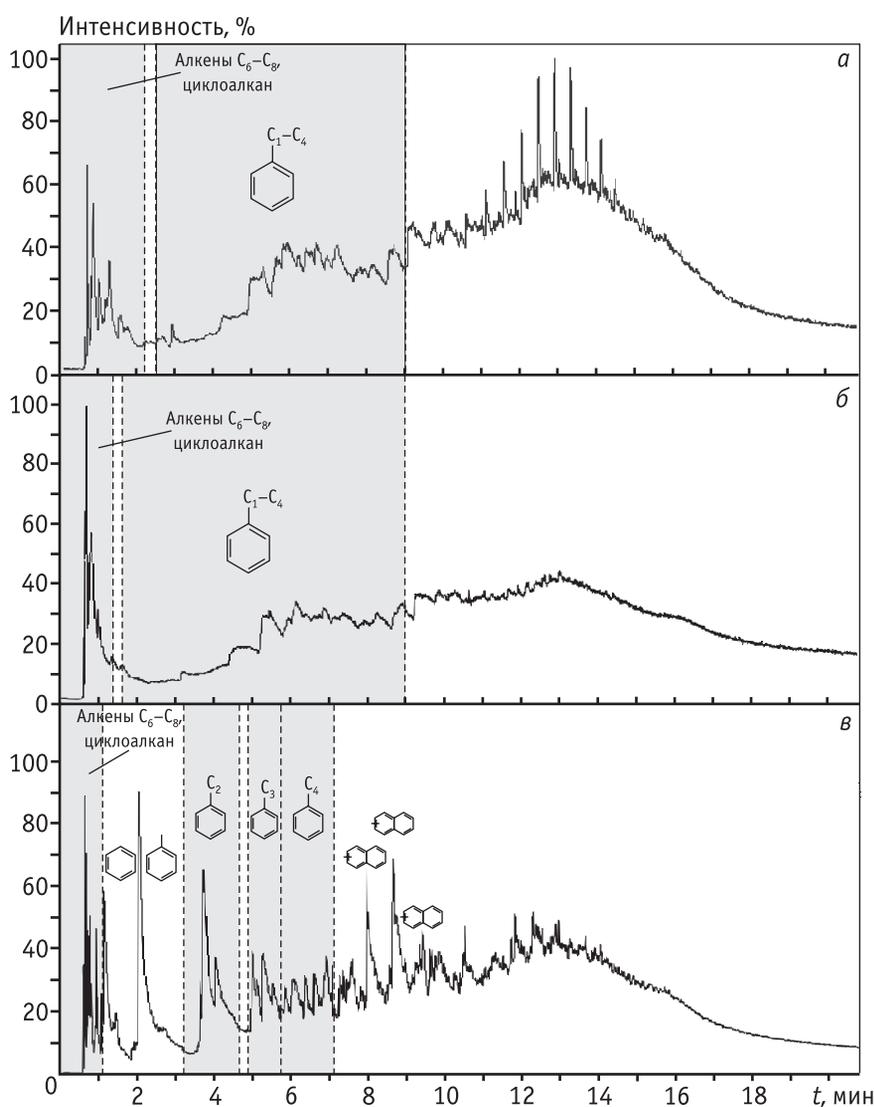


Рис. 3. Зависимость выхода бензина от количества добавок MOA (а) и ЦВМ (б) к катализатору крекинга RD-DMS-PM



Наибольшие выходы легких олефинов (рис. 1, 2) наблюдаются при добавлении 40 % MOA и 8 % цеолита ЦВМ. Одновременно с увеличением выхода ценных олефинов (пропилена и бутиленов) увеличивается и выход сухого газа.

При добавлении в катализатор MOA выход пропилена и бутиленов (17,9 %) значительно превышает выход сухого газа и этилена (12,5 %), тогда как в случае цеолита ЦВМ выход сухого газа и этилена больше выхода пропилена и бутиленов (17,0 и 15,3 % соответственно). Это говорит о более высокой селективности добавки MOA по целевому продукту.

Жидкий продукт состоит из бензиновой фракции (от начала кипения до 200 °С), легкого газойля (200—320 °С), тяжелого газойля (от 320 °С до конца кипения).

На катализаторах с большим количеством добавок наблюдается резкое уменьшение выхода бензиновой фракции — от 42 до 26 % (табл. 5 и рис. 3); выход легкого газойля и тяжелого остатка уменьшается на 2—3 %, в то время как выход кокса увеличивается.

Содержание и распределение по составу ароматических углеводородов в жидкой фракции каталитического крекинга приведены в табл. 6 и на рис. 4.

При введении цеолитных добавок содержание ароматических углеводородов в жидкой фракции с 20 мас.% на RD-DMS-PM возрастает до 70 мас.% на RD-DMS-PM + 8 % ЦВМ и до 40 мас.% на RD-DMS-PM + 20 % MOA.

Анализ состава жидких продуктов в крекинге вакуумного газойля показывает, что при введении добавок значительно снижается доля изопарафинов, *n*-парафинов, олефинов и нафтенов, и увеличивается доля ароматических углеводородов (БТК — бензол, толуол, ксилол). Образование

Рис. 4. Анализ продуктов жидкой фракции крекинга вакуумного газойля на катализаторах: RD-DMS-PM (а), RD-DMS-PM + 20 % MOA (б) и RD-DMS-PM + 8 % ЦВМ (в)

Таблица 6

Состав жидких продуктов в крекинге вакуумного газойля (500 °С, 1 атм, объемная скорость подачи жидкого сырья 7 ч⁻¹)

Катализатор	Продукты, мас. %	
	Ароматические углеводороды	Алканы + олефины + циклические углеводороды
RD-DMS-PM	20	80
RD-DMS-PM + 20 % MOA	40	60
RD-DMS-PM + 8 % ЦВМ	70	30

ароматических соединений может происходить в результате циклизации олефинов с переносом водорода либо при дегидрогенизации соответствующих нафтенных [17].

Заключение

Изучен процесс каталитического крекинга тяжелого вакуумного дистиллята на промышленном катализаторе RD-DMS-PM (фирма «BASF») с добавлением цеолита ЦВМ (ОАО «АЗКиОС», г. Ангарск) и специальной добавки для повышения выхода олефинов (МОА) фирмы «BASF».

В изученных условиях (500 °С, 1 атм, массовая скорость подачи жидкого сырья 7 ч⁻¹) выход пропилена возрастает с 2 мас. % на катализаторе RD-DMS-PM (базовый вариант) до 11,2 мас. % на катализаторе с добавкой 40 % МОА и до 11,5 мас. % на катализаторе с добавкой 8 % цеолита ЦВМ. Концентрация ароматических соединений в продуктах увеличивается с 20 (на катализаторе RD-DMS-PM) до 40 и 70 мас. % на катализаторах с введением добавок, что коррелирует с увеличением октанового числа бензина на 7–12 пунктов.

Преимущество использования МОА в качестве добавки проявляется в низком уровне выхода сухого газа и уменьшенном содержании олефинов при высоком октановом числе бензиновой фракции

Следует отметить, что увеличение выхода легких олефинов достигнуто при температуре, соответствующей рабочим условиям действующих установок каталитического крекинга. Для получения более высоких выходов необходимо применять более жесткие условия, что требует создания новых производств или коренной реконструкции имеющихся.

Литература

1. *Андреас Ф., Греббе К.* // Химия и технология пропилен-на. Л., Химия. 1973. С. 8.
2. *Имхоф П., Раутиайнен Э.* // Нефтегазовый журнал. 2006. С. 87–89.
3. *Азналин Р.Р.* и др. // Oil and Gas Business. 2009 <http://www.ogbus.ru/eng/>
4. *Бауен К., Харрис П.* // Мир нефтепродуктов. № 1. 2008. С. 22–26.
5. Справочник по процессам нефтепереработки (Refining process 2008) // Нефтегазовые технологии. Изд-во: Топливо и энергетика, 2009. С. 64–65.
6. *Соляр Б.З.* и др. // Химия и технология топлив и масел. 2010. № 2. С. 25–30.
7. Мировой рынок пропилен-на. Отчет Академии конъюнктуры промышленных рынков. 2009. <http://www.newchemistry.ru>
8. *Degnan T.F.* and others. History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at mobil. *Microporous Mesoporous Mater* 2000; P. 35–36; 245–252.
9. *Buchanan J.S.* The chemistry of olefins production by ZSM-5 addition to catalytic cracking units // *Catal Today*. 2000. Vol. 55. P. 207–212.
10. *Jiang W.* and others. Role and mechanism of functional components in promoters for enhancing FCC propylene yield // *China Pet Proc Petrochem Tech*. 2010. Vol. 12 (2). P. 13–18.
11. *Corma A., Gonzalez-Alfaro V., Orchilles A.V.* The role of pore topology on the behavior of FCC zeolite additives // *Appl. Catal. A*. 1999. Vol. 187. P. 245–254.
12. *Costa A.F.* and others. BEA and MOR as additives for light olefins production // *Appl. Catal. A*. 2007. Vol. 319. P. 137–143.
13. *Corma A., Martinez-Triguero J.* The use of MCM-22 as a cracking zeolitic additive for FCC // *J. Catal.* 1997. Vol. 165. P. 102–120.
14. *Liu Z., Fu J., He M., Li M.* Cracking behavior of MCM-22, ZSM-5 and Beta as FCC catalyst additives // *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem.* 2003. Vol. 48. P. 712–714.
15. *Inagaki S., Takechi K., Kubota Y.* Selective formation of propylene by hexane cracking over MCM-68 zeolite catalyst // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46. P. 2662–2664.
16. *Xu X., Ran X., Cui Q., Li C., Shan H.* ZSM-5- and MgAl₂O₄-based bifunctional additives for enhancing the production of propene and removal of SO₂ in the fluid catalytic cracking (FCC) process // *Energy Fuels*. 2010. Vol. 24. P. 9.
17. *Hollander M., Wissink M., Makkee M., Moulijn J.* // *Appl. Catal. A*. 2002. Vol. 223. P. 85.