

УДК 665.642.3

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПРИ ТРАДИЦИОННОМ И ГЛУБОКОМ КАТАЛИТИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

© 2012 г. **В.П. Доронин,**
П.В. Липин, Т.П. Сорокина

Институт проблем переработки углеводородов
Сибирского отделения РАН, Омск

Введение

В настоящее время нефтехимия является наиболее экономически выгодной отраслью переработки нефти. Так, интегральная стоимость нефтехимической продукции в 7–9, а моторных топлив только в 2–3 раза превышает стоимость используемой для их получения сырой нефти [1]. Основным сырьем для производства нефтехимической продукции служат легкие олефины, получаемые при пиролизе и каталитическом крекинге.

Процесс каталитического крекинга ориентирован, главным образом, на получение максимального количества высокооктанового бензина. Специализированные компании предлагают катализаторы или добавки к ним, позволяющие увеличивать отбор легких олефинов на установках традиционного каталитического крекинга. Добавки, содержащие цеолит типа ZSM-5 в активной матрице, обеспечивают высокую степень превращения молекул бензинового ряда в легкие олефины и в количестве до 10 мас.% от основного катализатора не снижают активность исходных катализаторов. При этом выход пропилена увеличивается с 4–5 до 7–10 мас.%.

Фирмы, занимающиеся процессами нефтепереработки, предлагают различные варианты каталитического крекинга, направленные на повышение выхода легких олефинов до 40 мас.% на сырье

[2–6]. В технологии глубокого каталитического крекинга (ГКК) реализованы принципы обычного каталитического крекинга, но с более жестким рабочим режимом. По сравнению с традиционным каталитическим крекингом, осуществляемым при температурах 500–530 °С, при глубоком крекинге температуру повышают до 540–575 °С [7], что увеличивает выход кокса. Снижение парциального давления углеводородов в зоне реактора за счет большего расхода пара (степень разбавления водяным паром возрастает от 1–6 при традиционном крекинге до 20–30 мас.% сырья при ГКК) позволяет снизить действие реакций образования кокса. На жесткость процесса влияет и соотношение катализатор:сырье (catalyst to oil ratio — C/O), которое при глубоком каталитическом крекинге возрастает от 5–10 до 7–15 [7]. Варьируя приведенные параметры, добиваются изменения в распределении основных продуктов крекинга.

Процесс реализуют в двух вариантах: с очень жестким режимом (530–575 °С, C/O = 8÷15) для максимального производства пропилена и вариант с нежестким режимом (505–555 °С, C/O = 7÷12) для максимального производства изоолефинов. Условия реакций и составы катализаторов оптимизированы на ограничение до минимума реакций переноса водорода при одновременном увеличении конверсии. В зависимости от требуемого вида продуктов доля бензина может быть заметно увеличена при сохранении высоких выходов C₃–C₄.

На отборы легких олефинов существенно влияет и качество сырья. Традиционно для каталитического крекинга, включая ГКК, применяют ва-

Доронин В.П. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории синтеза моторных топлив ИППУ СО РАН. Тел.: (3812) 67-23-65.
E-mail: doronin@ihcp.oscsbras.ru

Липин П.В. – инженер той же лаборатории. Тел. тот же.
E-mail: lipin@ihcp.oscsbras.ru

Сорокина Т.П. – вед. технолог той же лаборатории. Тел. тот же.
E-mail: sorokina@ihcp.ru

куумный газойль широкого фракционного состава с температурой кипения в диапазоне 350–570 °С, также вовлекают дистилляты гидрокрекинга, коксования, рафинаты, полученные в ходе деасфальтизации тяжелых нефтяных остатков, и др. [8]. Состав продуктов, образующихся при крекинге, во многом зависит от группового состава различного углеводородного сырья.

В данной работе изучено влияние условий проведения процесса на состав получаемых продуктов на бицеолитном катализаторе и промышленном катализаторе ЛЮКС с целью получения высокого выхода легких олефинов при глубоком каталитическом крекинге углеводородных фракций.

Экспериментальная часть

Для исследования выбраны бицеолитный катализатор ГКК, состав которого обоснован авторами ранее в работе [9], и катализатор серии ЛЮКС производства ОАО «Газпромнефть–ОНПЗ». Бицеолитный катализатор включал ультрастабильный Y и ZSM-5 цеолиты при их равном содержании и матрицу. Ультрастабильный цеолит Y (Si/Al = 4,4) в катион-декаатионированной форме (Na₂O — 0,85 мас.%, PЗЭ₂O₃ — 0,23 мас.%) получили в результате многократных обменов катионов натрия, содержащихся в цеолите NaY, на катионы аммония и редкоземельных элементов и последующей термостабилизации при 550 °С в среде водяного пара. Цеолит ZSM-5 (Si/Al = 15,0) в H-форме (Na₂O — 0,05 мас.%) получали из его натриевой формы ионным обменом на катионы аммония и прокаливанием при 500 °С. В качестве компонентов матрицы использовали аморфный алюмосиликат (Na₂O — 0,09 мас.%, Al₂O₃ — 10,80 мас.%), переосажденный гидроксид алюминия и бентонитовую глину (Na₂O — 0,12 мас.%). Компоненты матрицы смешивали при соотношении алюмосиликат : гидроксид алюминия : глина, равном 2 : 1 : 1. Промышленный катализатор ЛЮКС имел

близкую по составу матрицу и содержал 18 % массовой доли цеолита Y в HPЗЭ-форме [10].

Каталитические свойства оценивали после предварительной обработки катализаторов при температуре 760 °С в течение 5 ч в среде 100 % водяного пара в соответствии с ASTM D 4463-06. Характеристики пористой структуры образцов, полученных по низкотемпературной адсорбции азота, приведены в табл. 1.

Каталитическую активность образцов определяли на лабораторной установке проточного типа МАК-2М, соответствующей стандарту ASTM D 3907-03, с неподвижным слоем катализатора в количестве 5 г. Реакторную систему продували азотом с расходом 30 мл/мин. Углеводородное сырье дозировали в течение 30 с. Каталитическую активность определяли при температурах: 520, 540 и 560 °С, соотношение катализатор:сырье (соотношение C/O) варьировали в диапазоне от 3 до 9. В качестве сырья использовали гидроочищенный вакуумный газойль (ВГ), газовый конденсат (ГК), его фракцию после отгона бензиновой части, выкипающей до 216 °С, а также тяжелый остаток гидрокрекинга (ТОГ).

Состав газообразных продуктов крекинга (C₁–C₅₊), а также содержание продувочного газа (N₂) определяли хроматографически на приборе Кристалл 5000.1, оборудованном капиллярной колонкой HP-PLLOT Al₂O₃ S (50 м × 0,54 мм × 15,00 мкм, неподвижная фаза HP-Al/S), стальной насадочной колонкой (3 м × 3 мм, адсорбент NaX фракции 45/60), пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности.

Количественный анализ жидких продуктов проводили в соответствии с ASTM D 2887 (метод имитированной дистилляции) на хроматографе GC-2010 («Shimadzu») с капиллярной колонкой Rtx-2887 (10 м × 0,53 мм × 2,65 мкм, неподвижная фаза — диметилполисилоксан) и пламенно-ионизационным детектором. К бензиновой фракции относили все жидкие углеводороды с температурой кипения до 216 °С.

Таблица 1

Основные характеристики пористой структуры катализаторов

Катализатор	Удельная поверхность, S _{удр} м ² /г	Объем пор, V _{пор} см ³ /г		Средний диаметр пор, D _{ср. пор} нм
		Суммарный объем пор, V _{Σпор}	Объем микропор, V _{микро}	
Бицеолитный	212	0,37	0,040	7,0
ЛЮКС	167	0,37	0,035	8,9

Содержание коксовых отложений на катализаторе определяли по убыли массы образца после его последовательного прокалывания при температурах 500 (1 ч) и 550 °С (1 ч).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости конверсии вакуумного газойля на исследуемых катализаторах от соотношения катализатор:сырье при температуре крекинга 540 °С. При одинаковых условиях конверсия ВГ на бицеолитном катализаторе ниже, чем на катализаторе ЛЮКС, особенно при низких соотношениях С/О. Так, при температуре обычного крекинга 520 °С и С/О = 3 конверсия ВГ на катализаторах составляет 62,6 и 76,5 мас.% соответственно. Однако при увеличении жесткости крекинга (увеличении температуры или соотношения катализатор:сырье) конверсия ВГ на бицеолитном катализаторе существенно повышается и достигает уровня, сопоставимого с таковым на катализаторе ЛЮКС. Увеличение соотношения С/О от 3 до 9 приводит к росту конверсии ВГ на бицеолитном катализаторе на 16,6 мас.%, для катализатора ЛЮКС разница составляет 12,0 мас.%. При повышении температуры до 560 °С конверсия достигает величины более 90 мас.% на обоих катализаторах.

Таким образом, для достижения конверсий вакуумного газойля на бицеолитном катализаторе, сопоставимых с получаемыми на катализаторе ЛЮКС, необходимо проводить крекинг при высоких значениях температуры и соотношениях катализатор:сырье.



Рис. 1. Влияние соотношения катализатор:сырье на конверсию вакуумного газойля на катализаторах бицеолитном (1) и ЛЮКС (2) при температуре 540 °С

Частичная замена активной матрицы катализатора на цеолит ZSM-5 приводит к уменьшению вклада реакций первичного крекинга углеводородов и к различиям как в общей конверсии сырья, так и в распределении основных продуктов крекинга на данных катализаторах. Известно [11], что цеолит ZSM-5 неспособен крекировать высокомолекулярные углеводороды $C_{30}-C_{60}$ исходного сырья вследствие молекулярно-ситовых свойств [12]. Он осуществляет превращения углеводородных молекул бензиновой фракции и при низкой активности в реакции перераспределения водорода способствует образованию легких олефинов.

При увеличении жесткости крекинга ВГ на изучаемых катализаторах повышается суммарный выход пропан-пропиленовой (ППФ) и бутан-бутиленовой (ББФ) фракций (рис. 2), причем увеличение соотношения катализатор:сырье оказывает более сильное влияние, чем увеличение температуры. При температурах 540—560 °С и соотношениях С/О = 7÷9 суммарный выход ППФ и ББФ для бицеолитного катализатора достигает 42—44 мас.% против 28—30 мас.% для катализатора ЛЮКС.

При одинаковых условиях крекинга ВГ выход олефинов C_2-C_4 на бицеолитном катализаторе выше, чем на катализаторе ЛЮКС, и различие растет с увеличением жесткости процесса (см. рис. 3). На обоих катализаторах с повышением температуры при неизменном соотношении С/О выход легких олефинов увеличивается. Однако при неизменной температуре с повышением соотношения С/О их выход на бицеолитном катализаторе немного растет,

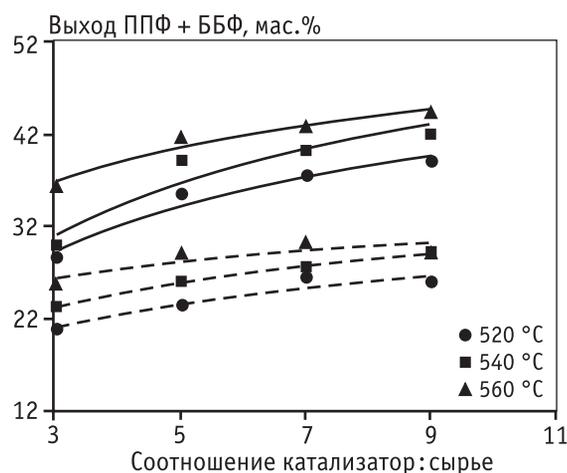


Рис. 2. Влияние температуры и соотношения катализатор:сырье на суммарный выход ППФ и ББФ при крекинге ВГ на катализаторах бицеолитном (сплошные линии) и ЛЮКС (штриховые линии)

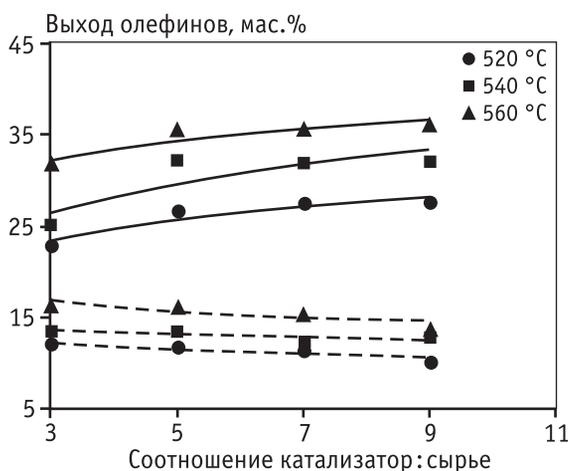


Рис. 3. Влияние температуры и соотношения катализатор:сырье на выход легких олефинов C_2-C_4 при крекинге ВГ на катализаторах бицеолитном (сплошные линии) и ЛЮКС (штриховые линии)

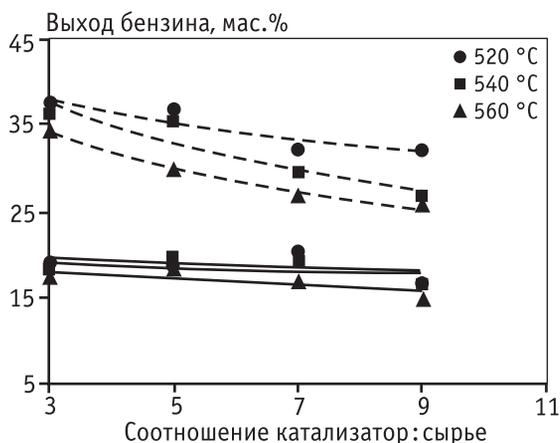


Рис. 4. Влияние температуры и соотношения катализатор:сырье на выход бензина при крекинге ВГ на катализаторах бицеолитном (сплошные линии) и ЛЮКС (штриховые линии)

а на катализаторе ЛЮКС падает. Это падение обусловлено снижением содержания олефинов C_3-C_4 в ППФ и ББФ в результате протекания реакции перераспределения водорода на цеолите НРЗЭУ [13].

Выход бензина при одинаковых условиях крекинга ВГ на катализаторе ЛЮКС существенно выше, чем на бицеолитном катализаторе (рис. 4), что объясняется различиями в составах их цеолитных компонентов. Оба катализатора при увеличении жесткости процесса проявляют настолько высокую активность, что наблюдается режим «перекрекинга» и выход бензина снижается.

Для увеличения выхода олефинов C_2-C_4 и сохранения выхода бензина на уровне 30–35 мас. %

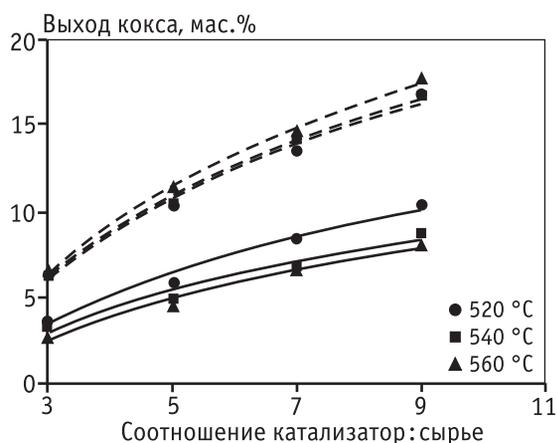


Рис. 5. Влияние температуры и соотношения катализатор:сырье на выход кокса при крекинге ВГ на катализаторах бицеолитном (сплошные линии) и ЛЮКС (штриховые линии)

при глубоком каталитическом крекинге углеводородного сырья процесс следует проводить при температуре около 540 °C и высоких соотношениях катализатор:сырье — 5–7.

Выход кокса при одинаковых условиях крекинга ВГ практически не зависит от температуры, но увеличивается при повышении соотношения катализатор:сырье (рис. 5) и на катализаторе ЛЮКС выше, чем на бицеолитном катализаторе. Чтобы уменьшить образование коксовых отложений на катализаторе, процесс ГKK желательно проводить при соотношениях С/О не выше 7.

Таким образом, полученные результаты показывают, что для достижения на бицеолитном катализаторе значений конверсии углеводородного сырья, сопоставимых с таковыми для катализатора традиционного крекинга, процесс ГKK необходимо проводить при повышенной температуре и более высоком соотношении катализатор:сырье. Из установленных зависимостей влияния температуры и соотношения С/О на образование основных продуктов глубокого каталитического крекинга ВГ следует, что на бицеолитном катализаторе оптимальный баланс выходов легких олефинов C_2-C_4 и бензина при относительно низком образовании кокса достигается при температуре 540 °C и соотношении катализатор:сырье 7.

Кроме вакуумного газойля (ВГ), традиционного сырья каталитического крекинга, изучено превращение других углеводородных фракций в качестве потенциальных компонентов сырья для процесса ГKK: газового конденсата (ГК), его фракции после

Таблица 2
Характеристики углеводородного сырья
для глубокого каталитического крекинга

Показатели качества сырья	Газовый конденсат	Вакуумный газойль	Тяжелый остаток гидрокрекинга
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,807	0,899	0,854
Фракционный состав по ASTM D 2887 (°С):			
начало кипения	28	288	322
10 %	75	357	365
50 %	262	434	419
90 %	492	523	489
95 %	531	546	506
конец кипения	554 (98 %)	561 (98 %)	523
Содержание серы, мас. %	0,01	0,24	0,04
Коксуемость по Конрадсону, мас. %	–	0,180	0,003
Групповой химический состав, мас. %:			
парафино-нафтеновые углеводороды	–	46,0	90,0
ароматические углеводороды	–	52,0	9,9
смолы	–	2,0	0,1

отгона части, выкипающей до 216 °С, а также тяжелого остатка гидрокрекинга (ТОГ). В табл. 2 приведены основные характеристики данных видов сырья.

Следует отметить, что газовый конденсат содержит около 40 мас. % углеводородов, выкипающих

при крекинге газового конденсата (42,2 мас. %) объясняется невысокой степенью превращения легких углеводородов бензиновой фракции, содержание которых в исходном ГК около 40 мас. %. Высокий выход легких олефинов при ГКК остатка гидрокре-

до 216 °С, и относящихся к бензиновой фракции, и имеет очень незначительное количество серы. Остаток гидрокрекинга отличается высоким содержанием парафино-нафтеновой фракции и низким значением коксуемости. Выходы основных продуктов, полученных при ГКК указанных видов сырья при температуре 540 °С и соотношении катализатор: сырье 7 на бицеолитном катализаторе, приведены в табл. 3.

При ГКК газового конденсата конверсия в 1,6–1,9 раза ниже других видов сырья. Удаление из ГК фракции, кипящей до 216 °С, увеличивает конверсию до значений, сопоставимых с вакуумным газойлем и остатком гидрокрекинга. При крекинге вакуумного газойля, фракции газового конденсата и остатка гидрокрекинга наблюдаются близкие значения (около 30 мас. %) выходов бензина. Повышенный выход бензина

Таблица 3
Выходы целевых продуктов ГКК углеводородного сырья на бицеолитном катализаторе

Продукты, мас. %	Сырье			
	Газовый конденсат	Фракция газового конденсата > 216 °С	Вакуумный газойль	Тяжелый остаток гидрокрекинга
Конверсия	49,8*	87,1	80,0	94,1
Выход:				
этилена	2,7	3,1	2,4	3,1
пропилена	15,9	17,0	16,5	20,1
бутиленов	11,2	12,7	13,0	15,1
олефинов C ₂ –C ₄	29,8	32,8	31,9	38,3
бензина	42,2	30,0	28,9	31,3
кокса	4,6	6,8	6,8	4,7

* Конверсия ГК считалась за вычетом содержания бензиновой фракции в исходном газовом конденсате.

кинга (в указанных условиях на 20 отн.% выше, чем на других видах сырья) обусловлено его групповым составом: ТОГ содержит 90 мас.% парафиновых и нафтеновых углеводородов, наиболее благоприятных для образования олефинов в условиях крекинга. При ГКК исходного газового конденсата и остатка гидрокрекинга кокс образуется в меньшем количестве.

Заключение

Изучено влияние температуры (520—560 °С) и соотношения катализатор:сырье (от 3 до 9) на распределение целевых продуктов при каталитическом крекинге вакуумного газойля на биеоолитном катализаторе и промышленном катализаторе серии ЛЮКС.

Показано, что на биеоолитном катализаторе для достижения высоких степеней превращения вакуумного газойля, сопоставимых с получаемыми на катализаторе ЛЮКС, крекинг необходимо проводить в условиях повышенной жесткости, т.е. при высоких значениях температуры (≥ 540 °С) и соотношения катализатор:сырье ($C/O \geq 7$).

Установлено, что усиление жесткости процесса (повышение температуры и увеличение соотношения катализатор:сырье) вызывает подъем выхода легких олефинов C_2 — C_4 при одновременном снижении выхода бензина. Показано, что в интервале соотношений катализатор:сырье (5—7) и температур (540—560 °С) при ГКК гидроочищенного вакуумного газойля на биеоолитном катализаторе выход олефинов C_2 — C_4 достигает 32—36 мас.%, выход бензина составляет около 30 мас.%. В аналогичных условиях при крекинге на катализаторе серии ЛЮКС выходы легких олефинов и бензина составляют 12—16 и 37—45 мас.% соответственно.

Изучено превращение в условиях глубокого каталитического крекинга газового конденсата, его фракции после отгона бензиновой части, выкипающей до 216 °С, а также остатка гидрокрекинга в качестве потенциальных компонентов сырья. Показа-

но, что при крекинге фракции газового конденсата и остатка гидрокрекинга на биеоолитном катализаторе в аналогичных условиях наблюдаются близкие значения выходов бензина — около 30 мас.% и высокий выход олефинов (30—40 мас.%). Распределение целевых продуктов при глубоком каталитическом крекинге фракции газового конденсата и остатка гидрокрекинга свидетельствует о том, что они могут стать дополнительным источником углеводородного сырья для данного процесса.

Литература

1. *Дуплякин В.К.* // Российский химический журнал. 2007. Т. LI. № 4. С. 11.
2. Pat. 6211104 US. Catalyst for catalytic pyrolysis process for the production of light olefins and the preparation thereof / Shi et al, 2001.
3. Pat. 6656346 US. Fluid catalytic cracking process for heavy oil / Ino et al, 2003.
4. Pat. 7261807 US. Fluid cat cracking with high olefins production / Henry et al, 2007.
5. Pat. 7312370 US. FCC process with improved yield of light olefins / Pittman et al, 2007.
6. Pat. 7479218 US. Deep catalytic cracking process / Letzsch. 2009.
7. *Дхариа Д., Летч У., Ким Х., Мак-Кью Д., Чэпин Л.* // Нефтегазовые технологии. 2004. № 5. С. 64.
8. *Ахметов С.А.* Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002.
9. *Липин П.В., Доронин В.П., Гуляева Т.И.* // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 5. С. 372.
10. *Горденко В.И., Гурьевских С.Ю., Доронин В.П., Илюшина С.А., Сорокина Т.П.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 8. С. 20.
11. *Buchanan J.S.* // Catalysis Today. 2000. Vol. 55. № 3. P. 207.
12. *Jacobs P.A., Beyer H.K., Valyon J.* // Zeolites. 1981. Vol. 1. № 3. P. 161.
13. *Biswas J., Maxwell I.E.* // Applied Catalysis. 1990. Vol. 63. № 2. P. 197.