

УДК665.644

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА



INFLUENCE OF SOME FACTORS ON THE CATALYTIC CRACKING PROCESS

Мамедханова Севиндж Абдулгамид кызы

доктор технических наук,
профессор кафедры
нефтехимическая технология
и промышленная экология,
Азербайджанский государственный
университет нефти и промышленности
vahide@rambler.ru

Mamedhanova Sevinj Abdulhamid qizi

doctor of technical sciences,
Professor of the department
of petrochemical technology
and industrial ecology
Azerbaijan State Oil and
Industry University, vahide@rambler.ru

Аннотация. В данной работе рассмотрена возможность улучшения работы установки каталитического крекинга на БНЗ им. Г. Алиева. Предложено сырье – широкий вакуумный газойль, выкипающий в пределах 350–520 °С подвергнуть гидроочистке что позволило увеличить выход бензина на 4 % масс. Далее нами была повышена температура на 0,9–1,0 % масс и уменьшить выход кокса на 0,1 %. Крекинг протекает при температуре 530 °С, соотношение катализатор:сырье – 7:1.

Annotation. In this paper, we consider the possibility of improving the operation of the catalytic cracking unit at the G. Aliyev Baku Oil Refinery. The proposed raw material is a wide vacuum gas oil that boils in the range of 350–520 °C to be hydrotreated, which allowed to increase the yield of gasoline by 4 % by weight. Next, we increased the temperature by 0,9–1,0 % by weight and reduced the coke yield by 0,1 %. Cracking occurs at a temperature of 530 °C, the ratio of the catalyst:the raw material is 7:1.

Ключевые слова: каталитический крекинг, катализатор, лифт-реактор, регенератор, бензин, газойль, газ, кокс.

Keywords: catalytic cracking, catalyst, Elevator reactor, regenerator, gasoline, gas oil, gas, coke.

Каталитический крекинг – это крупнотоннажный процесс переработки нефти с целью получения бензина с высоким октановым числом, газа, богатого фракциями C₃–C₄. Каталитический крекинг позволяет из малоценного сырья получить бензин с октановым числом 80–85 пунктов по моторному методу, газ, в котором содержатся фракции C₃–C₄, которые применяются для производства эфиров, алкилата и других веществ. Газойлевые фракции можно использовать в качестве компонента дизельного топлива и как сырье для получения игольчатого кокса, технического углерода, нафталина [1, 2].

В качестве сырья нами взят широкий вакуумный газойль, выкипающий в пределах 350–520 °С, который является сырьем на БНЗ им. Г.А. Алиева и подвергнут гидроочистке на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при температуре 380 °С и давлении 6 мПа. В таблице 1 даны качества сырья до и после гидроочистки.

Таблица 1 – Качества сырья до и после гидроочистки

№	Показатели	До гидроочистки	После гидроочистки
1	Плотность при 20 °С кг/м ³	907	899,5
2	Количество акцизных смол, %	10	8,8
3	Содержание серы, % мас.	0,9	0,072
4	Групповой углеводородный состав, % мас.		
	а) парафино-нафтеновые углеводороды	46,5	55,4
	б) ароматические	50,2	42,7
	с) смолы	3,3	1,9

Нами был проведен каталитический крекинг с обеими образцами сырья. Условия крекинга были промышленные: температура 530 °С и соотношение сырья к катализатору 1:7.

В таблице 2 представлены материальные балансы каталитического крекинга обоих видов сырья.

Таблица 2 – Материальный баланс каталитического крекинга

Показатели	Выход продуктов, % масс	
	На сырье до гидроочистки	На сырье после гидроочистки
Взято: % масс		
Сырье	100	100
Итого:	100	100
Получено:		
Газ	19,87	21,4
Бензин (н.к. 195 °С)	42,82	46,9
Легкий газойль (195–350 °С)	15,8	14,5
Тяжелый газойль (350–450 °С)	13,0	10,9
Фракция выше 450 °С	2,8	1,9
Кокс	5,5	4,0
Потери	0,21	0,4
Итого	100	100

Затем нами определялась конверсия сырья в зависимости от времени контактирования сырья с катализатором.

Для этого мы исследовали выход продуктов для сырья до гидроочистки и после в зависимости от времени [3].

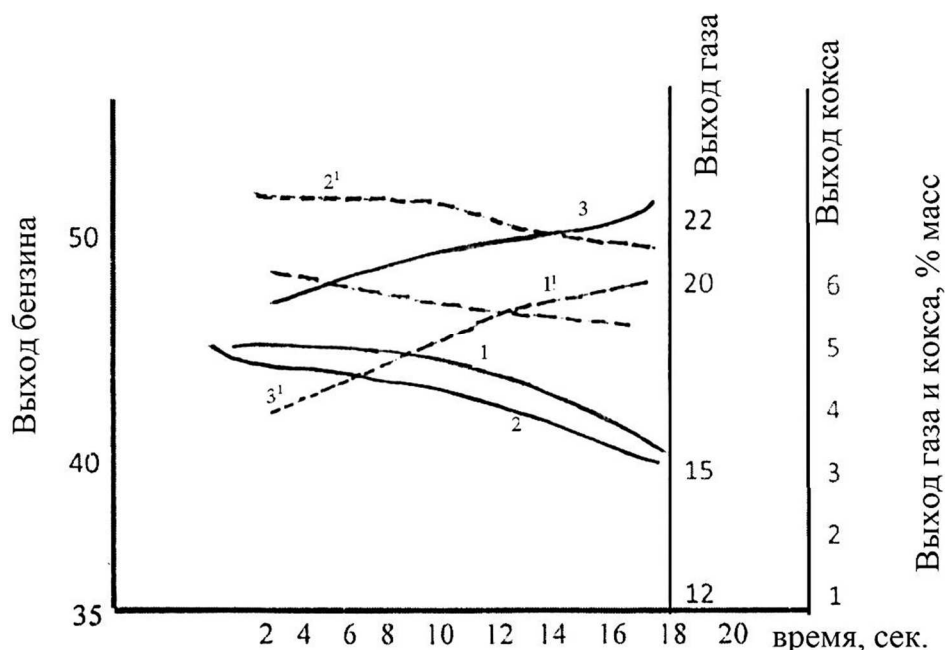


Рисунок 1 – Зависимость выхода продукта от времени контакта сырья с катализатором для фракции 350-520 °С до и после гидроочистки:
 1 – выход газа (до гидроочистки); 2 – выход бензина; 3 – выход кокса;
 пунктирные линии для сырья после гидроочистки:
 1' – выход газа; 2' – выход бензина; 3' – выход кокса

Как видно из рисунка 1 при любом времени контакта гидроочищенное сырье имеет большую конверсию, чем обычное сырье. Вакуумный газойль после гидроочистки содержит меньшее количество ароматических углеводородов, что понижает количество кокса. В таблицах 3, 4 и 5 даны свойства газа, бензиновой и газойлевых фракций [4].

Таблица 3 – Анализ газов

Показатели	Тип сырья	
	До гидроочистки	После гидроочистки
1. Сухой газ	2,9	2,1
2. Пропан-пропиленовая фракция	6,1	7,6
3. Бутан-бутиленовая фракция	10,87	11,7
Итого:	19,87	21,4
Пропан-пропиленовая фракция		
1. Количество C ₂ , % мас.	3,0	4,5
2. Пропан	26,995	21,5
3. Пропилен	65	68
4. Фракция C ₄	5,0	6,0
5. H ₂ S	0,005	отс.
Бутан-бутиленовая фракция		
1. Фракция C ₂ , % мас.	отс.	отс.
2. Фракция C ₃ , % мас.	1,5	2,5
3. Бутан и изобутилен	40	42
4. Бутилены	56,485	53,695
5. Фракция C ₅	2,0	1,8
6. H ₂ S	0,015	0,005

Таблица 4 – Качество бензиновых фракций

Показатели	I	II
Плотность при 200С, кг/м ³	753	751,6
Фракционный состав, °С		
а) температура начала кипения	36	35
б) температура 10 % отгона	74	65
в) температура 50 % отгона	118	116
г) температура 90 % отгона	184	178
д) температура конца кипения	193	192
Октановое число		
По м.м.	81,5	83,5
По н.м.	92,5	93,5
Содержание серы, % масс	0,003	0,0018
Групповой углеводородный состав, % мас		
а) непредельные	12	12,5
б) парафино-нафтеновые	59	63
в) ароматические	29	24,5

Таблица 5 – Качество бензиновых фракций

Показатели	I		II	
	легкий газойль	тяжелый газойль	легкий газойль	тяжелый газойль
Плотность при 20 °С, кг/м ³	905	941	876	927
Температура, °С				
Начала кипения	195	359	195	357
Конца кипения	352	448	350	448
вспышки	66	–	62	–
Содержание серы, % мас.	0,04	0,04	0,03	0,074
Цетановое число	25	–	28	–
Коксуемость, % мас.	0,01	0,045	0,009	0,04
Температура застывания, °С	–23	+24	-23	+23
Углеводородный состав, % мас.				
а) парафино-нафтеновые	71,8	63,4	45,7	66,9
б) легкая ароматика	13,2	10,8	13,5	12,2
в) средняя ароматика	9,4	12,9	5,2	11,1
г) тяжелая ароматика	4,2	7,9	4,0	6,2
д) смолы+потери	1,4	5,0	1,6	3,6

Из таблиц 3, 4 и 5 видно, что на гидроочищенном сырье выход фракции C₄ выше, выход бензина больше и октановое число по моторному методу на 2 пункта выше и количество ароматических углеводородов меньше. Также улучшились свойства газойлевых фракций: уменьшилось количество средней и тяжелой ароматики и количество смол.

Из литературных данных известно, что повышением температуры на выхода из лифт-реактора и с понижением температуры сырья в точке смешения его с катализатором повышает конверсия сырья [5]. Повышение температуры на выходе из лифт-реактора увеличивает содержание алкеновых углеводородов, но повышает октановое число, что, видимо, связано с уменьшением реакций водородного переноса и с повышением реакций β-крекинга. Данные по повышению температуры на выходе из лифт-реактора даны в таблице 6.

Таблица 6 – Данные при 2-х разных температурах выход из лифт-реактора

Показатели	Параметры		Разность
	1	2	
Температура, °С в реакторе	530	538	
Выход продуктов, % мас.			
C ₂	2,9	2,8	0,1
C ₃	6,1	6,3	0,2
C ₄	12,4	12,9	0,5
Бензин (фр. C ₅ – 195)	46,9	47,8	0,9
Легкий газойль (195–350 °С)	14,2	14,3	0,1
Тяжелый газойль (350–450 °С)	10,8	9,4	1,4
Крекинг остаток	1,9	1,7	0,2
Кокс	4,0	3,9	0,1
Свойства бензина			
Плотность при 20 °С			
Фракционный состав, °С	753	750	–
н.к.	36	35	–
10 %	74	69	–
50 %	118	111	–
90 %	184	179	–
к.к.	194	193	–
Углеводородный состав, % мас.			
Алканы+циклоаоканы	59	58,2	0,8
Алкены	12	13,9	1,9
Арены	29	27,1	1,9
Октановое число по ИМ	92,5	93,0	0,5

Если проводить экономическую оценку, то более выгодно повышение температуры в реакторе, чем уменьшение температуры сырья и увеличения кратности циркуляции катализатора.

Выводы

Установлено, что гидроочистка сырья приводит к увеличению конверсии сырья и увеличивает выход бензиновой фракции на 4 % мас., увеличивает выход фракций C₃–C₄ и повышает октановое число бензина.

Увеличение температуры на выходе из лифт-реактора позволяет увеличить выход бензина и повышает его октановое число.

Литература

1. Tullo A. Albemarle to buy Akzo Nobel catalyst unit // Chemical and Engineering News, 2004, vol. 82, № 17, p. 7–12.

2. Дементьев К.И. Каталитический крекинг гидроочищенного вакуумного дистиллята в смеси с кислородсодержащими соединениями и модифицирующими добавками : автореферат. – М., 2013, – 25 с.
3. Шишкова И. [и др.]. Тридцать лет технологии флюид каталитического крекинга в «Лукойл Нефтехим Бургас» // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – № 3. – С. 3–18.
4. Hussain A.J. Catalytic cracking of Arabian Light VGD over novel zeolities as FCC catalyst additives // Fuel Processing Technology, 2017, vol. 161, p. 23–32.
5. Parthasarathi R.S. HS-FCC high-severity fluidized catalytic cracking: a newcomer to the FCC family // Applied Petrochemical Research, 2014, vol. 14, p. 441–444.

References

1. Tullo A. Albemarle to buy Akzo Nobel catalyst unit // Chemical and Engineering News, 2004, vol. 82, № 17, p. 7–12.
2. Dementiev K.I. Catalytic cracking of hydrotreated vacuum distillate mixed with oxygen-containing compounds and modifying additives : Author's abstract. – М., 2013. – P. 25.
3. Shishkova I. [et al.]. Thirty years of fluid catalytic cracking technology at LUKOIL Neftekhim Bargas // Oil refining and petrochemicals. – 2015. – № 3. – P. 3–18.
4. Hussain A.J. Catalytic cracking of Arabian Light VGD over novel zeolities as FCC catalyst additives // Fuel Processing Technology, 2017, vol. 161, p. 23–32.
5. Parthasarathi R.S. HS-FCC high-severity fluidized catalytic cracking: a newcomer to the FCC family // Applied Petrochemical Research, 2014, vol. 14, p. 441–444.