

Б.З.Соляр, Э.З.Аладышева, М.В.Мнёв, В.Н.Попов,
Л.Ш.Глазов, Е.А.Климцева, Н.А.Филькова

ООО «Автотехпроект»

Разработка процесса каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов: исследование структуры выхода продуктов

Исследована структура выхода продуктов каталитического крекинга вакуумного газойля и повторного крекинга легкого бензина в высокотемпературной области. Результаты исследований послужили основой для разработки технологии процесса каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов.

Ключевые слова: каталитический крекинг, катализатор крекинга, цеолит ZSM-5, легкие олефины, пропилен, пропан-пропиленовая фракция, бутилены, бутан-бутиленовая фракция, бензин, газойлевая фракция, селективность, термический крекинг.

С ростом потребности в производстве пропилена как сырья для нефтехимии и ужесточением экологических требований к моторным топливам, обуславливающим повышение доли алкилата и МТБЭ в автомобильных бензинах, в мировой нефтеперерабатывающей индустрии пересматривается роль процесса каталитического крекинга на мелкодисперсном катализаторе только как источника высокооктановых бензинов. В последние годы наметилась тенденция расширения диапазона применения этого процесса с ориентацией его как на традиционное направление, так и на максимальную выработку легких олефинов — этилена, пропилена и бутиленов.

Ведущими западными компаниями — лицензиарами технологии каталитического крекинга предлагаются процессы DCC (Shaw ECG, Axens), MAXOFIN (KBR), PETROFCC (UOP), MILOS (Shell GS), INDMAX (Lummus Tech) и др., позволяющие повысить выход пропилена до 12–22% мас., выход бутиленов — до 10–15% мас. Выход легких олефинов зависит от качества

сырья и повышается при увеличении в его составе парафино-нафтеновых углеводородов.

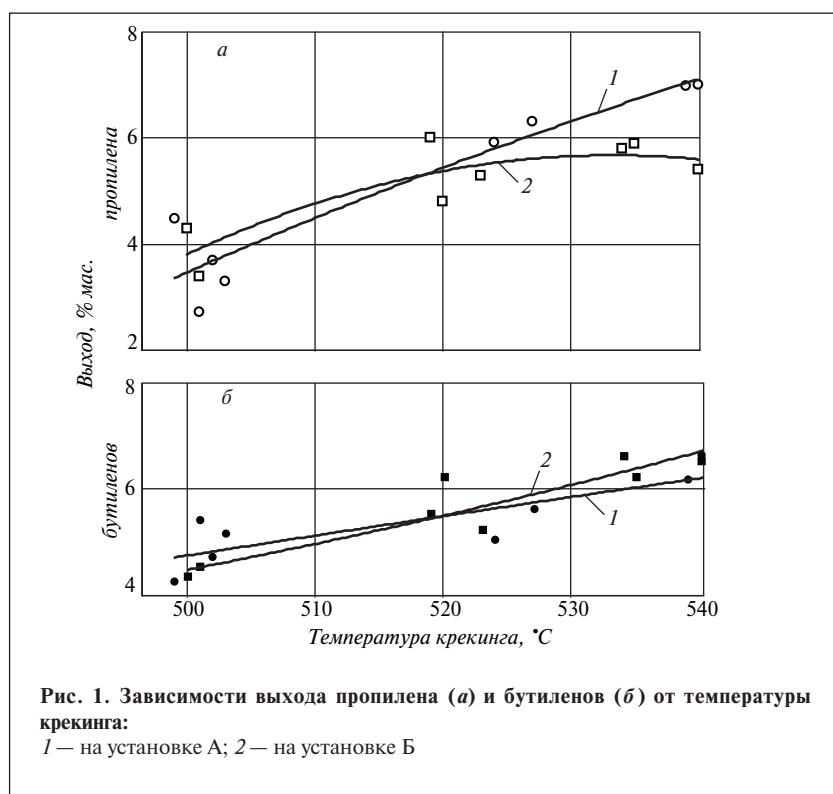
Российскими нефтяными компаниями также учитывается перспектива роста потребности в сырье для производства полипропилена и другой нефтехимической продукции как за рубежом, так и внутри страны. Вступление в силу технического регламента, устанавливающего более жесткие нормативы качества автомобильных бензинов уже с 2012 года, влечет за собой необходимость увеличения выработки бутиленов для последующего выпуска алкилата и МТБЭ 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.

С учетом растущего интереса к процессу каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов был выполнен комплекс научно-исследовательских и проектно-конструкторских

работ по созданию отечественной технологии этого процесса и ее аппаратного оформления.

На установках каталитического крекинга с традиционной технологией, эксплуатирующихся на российских НПЗ, выход пропилена и бутиленов (каждого продукта), как правило, не превышает 6–7% мас. На рис. 1 показаны зависимости выхода пропилена и бутиленов от температуры крекинга, полученные на установках А и Б, перерабатывающих соответственно прямоточный и гидроочищенный вакуумный газойль (ПВГ и ГВГ). Как видно, при повышении температуры от 500 до 540°C на установке А выход пропилена увеличивается в среднем с 3,6 до 7% мас., выход бутиленов — с 4,9 до 6,4% мас., а на установке Б — соответственно с 3,9 до 5,7% мас. и с 4,4 до 6,4% мас. Более высокий прирост выхода пропилена с повышением температуры на установке А можно объяснить более низким (примерно в 1,5 раза) абсолютным давлением в реакторе.

Для значительного повышения выхода легких олефинов при каталитическом крекинге в тра-



диционную технологию следует внести ряд изменений:

- проводить контактирование сырья с катализатором в прямоточном реакторе при более жестких условиях — в диапазоне температур 550–600°C;
- применять каталитическую добавку на основе цеолита ZSM-5 в количестве, обеспечивающем ее содержание в равновесном катализаторе более 5% мас. (при традиционной технологии ее содержание обычно не превышает 4% мас.);
- осуществлять рециркуляцию и повторный крекинг собственных продуктов, предпочтительно легкой части бензина, в дополнительном прямоточном реакторе.

Следует отметить, что в литературе приводятся лишь отрывочные сведения о закономерностях процесса каталитического крекинга вакуумного газойля в области высоких (>540°C) температур, равно как и о закономерностях повторного крекинга рециркулирующего бензина. Для получения данных о структуре выхода продуктов при высокотемпературном катали-

тическом крекинге, в том числе при повторном крекинге легкого бензина, был проведен цикл исследований на микропилотной установке МАК-1, включающей микрореактор со стационарным слоем катализатора, обогреваемый электропечью.

В качестве сырья использовали ГВГ (пределы выкипания 300–520°C, плотность 885 кг/м³, содержание серы 0,06% мас., характеристический фактор 12,07), ПВГ (соответственно 280–540°C, 913 кг/м³, 2% мас., 11,8) и легкий бензин каталитического крекинга (плотность 714 кг/м³). Катализатором служил равновесный катализатор микроактивностью по МАТ ASTM 70,2% мас. Все образцы вакуумных газойлей, бензина и равновесного катализатора были отобраны на промышленных установках одного из российских НПЗ.

Каталитический крекинг вакуумных газойлей проводили при температуре 550, 575 и 600°C. В опытах с ГВГ при каждой температуре варьировали отношение катализатор:сырье в диапазоне

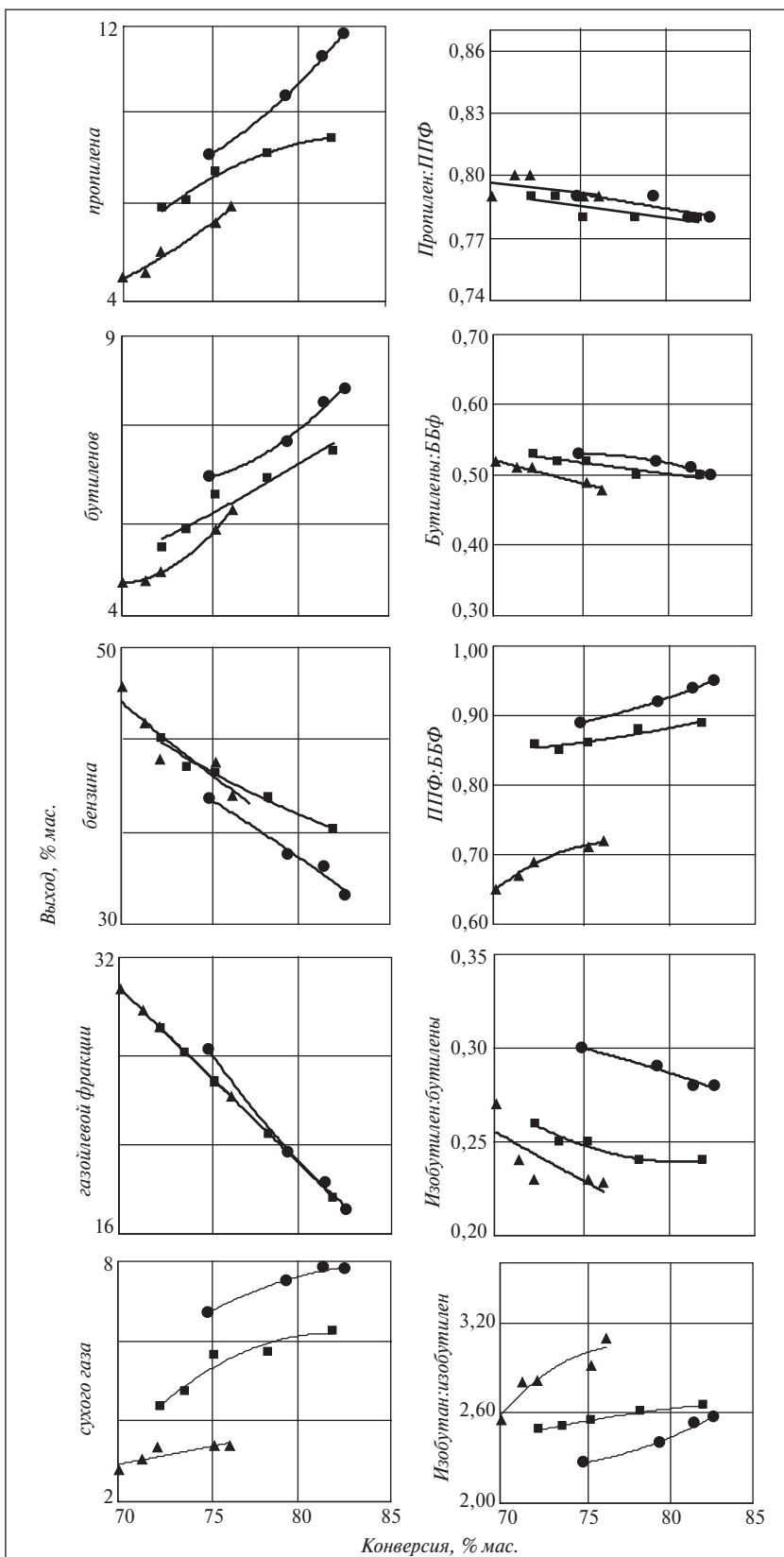
3–6, что позволило получить зависимости выхода продуктов и соотношений газообразных продуктов от конверсии сырья при различной температуре крекинга (рис. 2).

Установлено, что выход пропилена повышается с увеличением конверсии сырья при одинаковой температуре крекинга в среднем на 0,33% мас. на 1% мас. конверсии и с увеличением температуры крекинга при одинаковой конверсии — в среднем на 0,40% мас. на 10°C. Доля пропилена в пропан-пропиленовой фракции (ППФ) практически не зависит ни от конверсии, ни от температуры крекинга и составляет 0,78–0,80.

Суммарный выход бутиленов повышается с увеличением конверсии при одинаковой температуре крекинга в среднем на 0,20% мас. на 1% мас. конверсии и слабо зависит от температуры крекинга при одинаковой конверсии. Доля бутиленов в бутан-бутиленовой фракции (ББФ) зависит от конверсии и температуры крекинга весьма незначительно и изменяется в узком диапазоне: 0,47–0,53.

Выход бензина с температурой конца кипения 215°C заметно снижается с ростом конверсии, поскольку исследования проводили при жестком режиме в условиях перекрекирования сырья. При одинаковой конверсии в диапазоне температур 550–575°C он практически не зависит от температуры крекинга, в то время как при повышении температуры до 600°C наблюдается тенденция к его снижению. Выход газойлевой фракции (>215°C) снижается с ростом конверсии сырья и не зависит от температуры крекинга (при одинаковой конверсии). Выход сухого газа слабо зависит от конверсии сырья, но заметно увеличивается при повышении температуры крекинга — в среднем на 0,07% мас. на 10°C.

Отношение ППФ:ББФ слабо зависит от конверсии, но доволь-



но значительно от температуры крекинга в диапазоне 550–575°С, увеличиваясь с 0,65–0,72 при 550°С до 0,86–0,89 при 575°С. При дальнейшем повышении температуры крекинга до 600°С это отношение увеличивается менее значительно: до 0,89–0,95.

Отношение изобутилен:бутилены слабо снижается с увеличением конверсии сырья (при одинаковой температуре) и растет с повышением температуры от 0,23–0,27 при 550°С до 0,28–0,30 при 600°С.

Отношение изобутан:изобутилен повышается с увеличением конверсии сырья и существенно снижается с ростом температуры крекинга (при одинаковой конверсии): с 2,55–3,10 при 550°С до 2,27–2,57 при 600°С. Чувствительность этого отношения к условиям проведения процесса объясняется образованием углеводородов разветвленного строения через промежуточные третичные карбокатионы, обладающие большей стабильностью, чем вторичные карбокатионы — предшественники углеводородов линейного строения [1].

Благодаря более высокой стабильности третичные карбокатионы могут вступать во вторичные реакции переноса водорода с образованием парафиновых углеводородов — предшественников изобутана. Отношение скорости переноса водорода и мономолекулярной реакции крекинга с β-отщеплением предопределяет отношение изобутан:изобутилен. Поскольку снижение температуры и повышение конверсии сырья при росте отношения катализатор:сырье способствуют ускорению реакций переноса водорода, то следствием такого изменения условий процесса является повышение отношения изобутан:изобутилен.

В табл. 1 в сравнении с базовым вариантом крекинга ГВГ приведены данные об изменении выхода продуктов крекинга и селективности образования газо-

Таблица 1

Показатели	Крекинг при температуре								
	550°C			575°C			600°C		
	ГВГ	ПВГ	ГВГ в присутствии ZSM-5	ГВГ	ПВГ	ГВГ в присутствии ZSM-5	ГВГ	ПВГ	ГВГ в присутствии ZSM-5
Изменение выхода, % мас.									
пропилена	База	-1,6	+7,1	База	-3,0	+7,1	База	-3,3	+4,4
бутиленов	База	-0,8	+3,0	База	-1,0	+2,7	База	-0,8	+2,2
бензина	База	-4,7	-9,1	База	-4,4	-9,1	База	-4,6	-4,8
газойлевой фракции	База	+0,9	-6,0	База	+1,3	-1,5	База	+2,2	-3,2
сухого газа	База	+6,1	+0,2	База	+5,9	+0,1	База	+6,1	-0,1
Отношение газообразных продуктов									
пропилен:ППФ	0,79	0,79	0,82	0,78	0,78	0,78	0,78	0,77	0,76
бутилены:ББФ	0,47	0,54	0,53	0,50	0,55	0,57	0,50	0,53	0,55
ППФ:ББФ	0,72	0,69	1,05	0,89	0,77	1,19	0,95	0,79	1,21
изобутилен:бутилены	0,22	0,25	0,34	0,24	0,26	0,37	0,28	0,31	0,42
изобутан:бутилен	3,10	2,74	1,76	2,65	2,54	1,60	2,57	2,32	1,55

образных продуктов при крекинге ПВГ и применении каталитической добавки на основе цеолита ZSM-5 (ее содержание в катализаторе — 10% мас.). Отношение катализатор:сырье во всех опытах составляло 6.

При крекинге ПВГ по сравнению с базовым вариантом — крекингом ГВГ выход пропилена снижается умеренно (на 1,6% мас.) при 550°C и более значительно (на 3,0—3,3% мас.) — при 575 и 600°C. Доля пропилена в ППФ практически не изменяется: 0,77—0,79. Выход бутиленов снижается на 0,8—1% мас., их доля в ББФ повышается до 0,53—0,55 (на 6—15% отн.), что отражает снижение содержания водорода в сырье.

Выход бензина снижается на 4,4—4,6% мас., газойлевой фракции повышается на 0,9—2,2% мас., сухого газа значительно повышается — на 5,9—6,1% мас. Отношение ППФ:ББФ снижается на 4% отн. (до 0,69) при 550°C, на 14% отн. (до 0,77) при 575°C и на 17% отн. (до 0,79) при 600°C. Как видно, с ростом температуры крекинга степень снижения этого отношения повышается. Отношение изобутилен:бутилены повышается на 8—14% отн. (до 0,25—0,31), а отношение изобутан:изобутилен снижается на 4—12% отн. (до 2,32—2,74).

Каталитическая добавка на основе цеолита ZSM-5 при крекинге ГВГ существенно влияет на выход пропилена, увеличивая его на 4,4—7,1% мас. по сравнению с базовым вариантом, причем прирост выхода с повышением температуры крекинга снижается. Так, при 550°C выход пропилена увеличивается в 2 раза, при 575°C — в 1,8 раза, а при 600°C — в 1,4 раза. Доля пропилена в ППФ изменяется слабо под влиянием каталитической добавки и разнонаправленно, в зависимости от температуры крекинга: при 550°C она повышается с 0,79 до 0,82, при 575°C сохраняется на уровне 0,78, при 600°C снижается с 0,78 до 0,76.

Выход бутиленов также повышается по сравнению с базовым вариантом, но менее заметно — на 2,2—3% мас., причем его прирост, как и в случае с пропиленом, снижается с повышением температуры крекинга. При 550°C выход бутиленов увеличивается в 1,5 раза, при 575°C — в 1,4 раза, при 600°C — в 1,3 раза. Доля бутиленов в ББФ повышается с 0,47—0,5 до 0,53—0,57.

Выход бензина в присутствии каталитической добавки значительно снижается — на 9,1% мас. при 550 и 575°C и на 4,4% мас. при 600°C. Более низкое падение выхода бензина в последнем случае

объясняется тем, что при более высокой температуре в бензине остается меньше линейных и слаборазветвленных олефинов и парафинов, способных подвергаться крекингу в микропористой структуре цеолита ZSM-5.

Выход газойлевой фракции также снижается под влиянием каталитической добавки: в большей степени — на 6,1% мас. при 550°C, в меньшей — на 1,5—3,2% мас. при 575 и 600°C, что можно объяснить вовлечением в каталитические превращения на цеолите ZSM-5 низкокипящих линейных олефинов и парафинов этой фракции. Сокращение доли этих углеводородов при повышении температуры крекинга и обуславливает снижение степени падения выхода газойлевых фракций при 575 и 600°C.

На выход сухого газа каталитическая добавка не оказывает сколько-нибудь заметного влияния.

Отношение ППФ:ББФ значительно повышается в присутствии каталитической добавки: в 1,46 раза (до 1,05) при 550°C, в 1,34 раза (до 1,19) при 575°C и в 1,27 раз (до 1,21) при 600°C. Как видно, степень повышения этого отношения снижается с ростом температуры крекинга. Во всех случаях оно превышает единицу.

Отношения изобутилен:бутилены и изобутан:изобутилен также сильно зависят от каталитической добавки: первое повышается в ее присутствии в 1,50–1,55 раза, второе снижается в 1,66–1,76 раза. Суммарная доля изобутана и изобутилена в ББФ возрастает с 0,49 до 0,54. Причиной перераспределения этих углеводородов, а также увеличения их суммарной доли в ББФ является способность цеолита ZSM-5 подавлять реакции переноса водорода вследствие низкой плотности активных центров на его поверхности и инициировать реакции крекинга с β -отщеплением [2], протекающие преимущественно через промежуточную стадию формирования третичного карбокатиона, что приводит к образованию разветвленных углеводородов разветвленного строения. Этим же объясняется повышение доли бутиленов в ББФ при применении каталитической добавки.

Влияние содержания каталитической добавки на выход продуктов и селективность образования газообразных продуктов крекинга исследовали при использовании в качестве сырья ГВГ. Процесс проводили при температуре 550°C, отношении катализатор:сырье, равном 6, и разным содержании добавки в катализаторе: 5, 10 и 15% мас. Полученные результаты приведены на рис. 3.

Как видно, при увеличении содержания добавки с 5 до 10% мас. выход пропилена и бутиленов повышается заметно — соответственно на 16,2 и 8,8% отн., однако при дальнейшем увеличении ее содержания с 10 до 15% мас. прирост их выхода существенно замедляется и составляет соответственно 2,5 и 2,8% отн.

В то же время выход бензина практически линейно снижается во всем диапазоне изменения содержания добавки, причем на каждый 1% мас. добавки приходится 0,62% мас. падения выхода бензина.

Отношение ППФ:ББФ повышается с 0,93 до 1,05 при росте содержания добавки с 5 до 10% мас. и стабилизируется на достигнутом уровне при дальнейшем его увеличении.

Селективность образования легких олефинов повышается при увеличении содержания добавки с 5 до 10% мас.: доля пропилена в ППФ растет с 0,80 до 0,82, доля бутиленов в ББФ — с 0,50 до 0,53, отношение изобутан:изобутилен снижается с 2,71 до 1,76. При дальнейшем увеличении содержания добавки — с 10 до 15% мас. наблюдается тенденция к снижению селективности образования легких олефинов: доля пропилена в ППФ уменьшается до 0,73, доля бутиленов в ББФ — до 0,48, отношение изобутан:изобутилен повышается до 2,9.

Этот факт можно объяснить следующим образом. Скорость реакций крекинга линейных и слаборазветвленных олефинов бензиновой фракции на цеолите ZSM-5 с образованием легких олефинов существенно выше скорости реакций крекинга линейных и слаборазветвленных парафинов с образованием легких олефинов и парафинов [3], что обусловлено большей способностью олефинов преобразовываться в промежуточный карбокатион. Однако по мере увеличения содержания добавки в катализаторе и расходования реакционноспособных олефинов доля парафинов в непревращенной части бензиновой фракции возрастает. При содержании добавки выше 10% мас. прирост конверсии линейных и слаборазветвленных углеводородов происходит в основном за счет парафинов, что и влечет за собой повышение доли легких парафинов в продуктах крекинга. Из полученных данных следует, что оптимальное содержание добавки ZSM-5 в катализаторе крекинга составляет 10% мас.

Каталитический крекинг легкого бензина проводили при двух значениях температуры крекинга

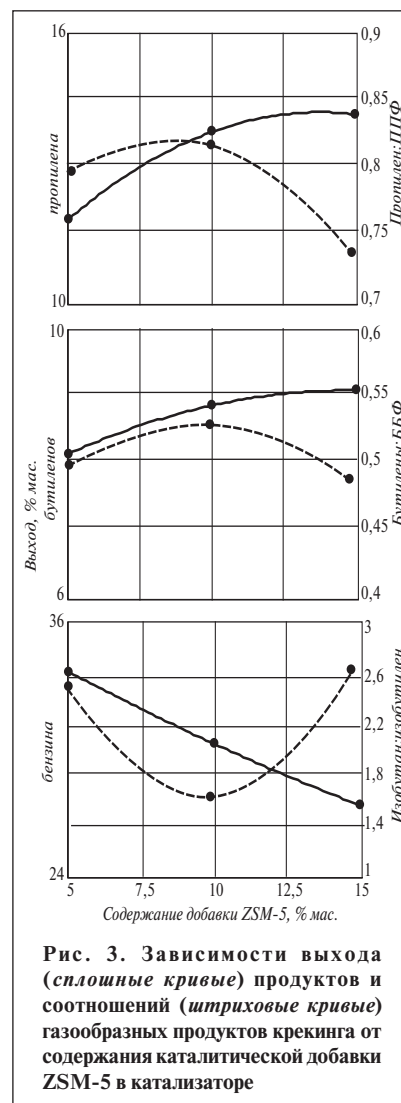


Рис. 3. Зависимости выхода (сплошные кривые) продуктов и соотношений (штриховые кривые) газообразных продуктов крекинга от содержания каталитической добавки ZSM-5 в катализаторе

с разницей 25°, причем при каждой температуре исследовали влияние добавки на основе цеолита ZSM-5 при ее содержании в катализаторе 10% мас. в сравнении с экспериментами без использования добавки. Отношение катализатор:легкий бензин во всех опытах составляло 6. В табл. 2 приведены данные о выходе продуктов крекинга и соотношениях газообразных продуктов, полученные в этих экспериментах.

Как видно, повышение температуры на 25° приводит к росту конверсии легкого бензина на 5,2–7,2% мас. Выход пропилена при этом увеличивается на 22% отн. при отсутствии добавки ZSM-5 и всего на 6% отн. в ее присутствии. Доля пропилена в ППФ

не зависит от температуры крекинга. Выход бутиленов и их доля в ББФ снижаются соответственно на 10–13 и 6–9% отн. Значительно увеличиваются выход сухого газа (в 1,30–1,55 раза) и отношение ППФ:ББФ (в 1,31–1,58 раза), умеренно увеличивается отношение изобутилен:бутилены (на 18–28% отн.) и заметно уменьшается отношение изобутан:изобутилен (в 1,65–1,95 раза).

При использовании каталитической добавки на основе цеолита ZSM-5 конверсия легкого бензина повышается на 3,8–5,8% мас. (при одинаковой температуре крекинга). Выход пропилена увеличивается умеренно (на 1,8% мас., или 22% отн.) при более низкой температуре крекинга и незначительно (на 0,6% мас., или 6% отн.) при более высокой температуре крекинга. Обращает на себя внимание такой неожиданный факт, как снижение доли пропилена в ППФ с 0,67–0,69 до 0,59 (на 12–14% отн.), уменьшение выхода бутиленов на 4–7% отн. и их доли в ББФ с 0,48–0,51 до 0,43–0,47 (на 8–10% отн.). Отношение ППФ:ББФ повышается на 43% отн. при более низкой и на 13% отн. при более высокой температуре крекинга, значительно растет отношение изобутилен:бутилены (примерно в 2 раза во всем исследуемом диапазоне температур) и заметно снижается отношение изобутан:изобутилен (в 1,54–1,82 раза).

Наблюдаемые закономерности можно объяснить тем, что при наиболее мягком режиме проведения крекинга легкого бензина

Таблица 2

Показатели	Крекинг легкого бензина при температуре	
	базовой	повышенной на 25°
Конверсия, % мас.	40,1/43,9	45,3/51,1
Выход, % мас.		
пропилен	8,1/9,9	9,9/10,5
бутиленов	5,4/5,0	4,7/4,5
сухого газа	9,0/8,2	11,7/12,7
Отношение газообразных продуктов		
пропилен:ППФ	0,69/0,59	0,67/0,59
бутилены:ББФ	0,48/0,43	0,51/0,47
ППФ:ББФ	1,01/1,44	1,60/1,88
изобутилен:бутилены	0,18/0,38	0,23/0,45
изобутан:изобутилен	4,41/2,87	2,68/1,47

Примечание. В числителе — при крекинге без каталитической добавки, в знаменателе — с 10% мас. каталитической добавки ZSM-5.

в условиях эксперимента (при более низкой температуре процесса без использования добавки) превращению в результате каталитических и термических реакций подвергают наиболее реакционноспособные углеводороды — олефины C_5-C_8 и изопарафины C_8 . Вследствие этого при повышении температуры крекинга или при применении добавки ZSM-5 прирост конверсии происходит преимущественно за счет крекинга изопарафинов C_5-C_7 , что обуславливает увеличение доли легких парафинов в продуктах реакции и отношения ППФ:ББФ.

Более слабый отклик отношения ППФ:ББФ на применение каталитической добавки при более высокой температуре процесса объясняется конкуренцией реакций каталитического и термического крекинга, при которой часть углеводородов — предшественников пропана и пропилен превращается в сухой

газ в результате термических реакций, а не подвергается крекингу на поверхности цеолита ZSM-5 с образованием ППФ. Так же как и при крекинге вакуумного газойля, повышение температуры процесса и применение добавки ZSM-5 способствуют подавлению реакций переноса водорода и иницированию реакций крекинга с β -отщеплением, совершающихся преимущественно через промежуточную стадию формирования третичного карбокатиона, что приводит к образованию олефинов разветвленного строения и, как следствие, обуславливает повышение отношения изобутилен:бутилены и снижение отношения изобутан:изобутилен.

Результаты проведенных исследований взяты за основу при разработке технологии процесса каталитического крекинга с высоким выходом легких олефинов.

The structure of the yield of products of catalytic cracking of vacuum gasoil and repeated cracking of light naphtha in the high-temperature region was investigated. The results of the studies served as the basis for developing catalytic cracking technology with a high yield of light olefins.

Key words: catalytic cracking, cracking catalyst, zeolite ZSM-5, light olefins, propylene, propane-propylene fraction, butylenes, butane-butylene fraction, naphtha, gasoil fraction, selectivity, thermal cracking.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sadeghbeigi R. Fluid Catalytic Cracking Handbook. — Houston, Texas, Gulf Publishing Company, 1995. — 321 p.
2. Lakhanpal B. FCC Additives for Enhancing Gasoline Octane and Increasing Light Olefin Yield. The Grace Davison FCC Additives Update Conference. — Athens, September 27–30, 1994.
3. The Grace Davison Guide to Fluid Catalytic Cracking. Part II. — W.R. Grace and Co, 1996. — 203 p.