

УДК 665.644.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ БЕНЗИНА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

### RESEARCH OF CATALYTIC CRACKING GASOLINE

Нурмухаметова Э.Р., Ахметов А.Ф., Рахматуллин А.Р.,  
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический  
университет», г. Уфа, Российская Федерация

E.R. Nurmukhametova, A.F. Akhmetov, A.R. Rakhmatullin,  
FSBEI NPE «Ufa State Petroleum Technological University»,  
Ufa, the Russian Federation

e-mail: az.a@live.ru

**Аннотация.** Основной задачей российской нефтеперерабатывающей промышленности является углубление переработки нефти и улучшение качества товарных топлив. Особое внимание уделяется экологическим характеристикам, таким, как содержание серы и ароматических углеводородов, в том числе бензола.

Одним из основных процессов, направленных на углубление переработки нефти, является каталитический крекинг. В процессе каталитического крекинга получается высокооктановый бензин с содержанием ароматических углеводородов менее 40% об., в том числе бензола 0,3-1,5% об; образуется большое количество сжиженных газов  $C_3$ - $C_4$  (12-35% масс), служащих сырьем для процессов алкилирования и производства оксигенатов. Однако доля бензина КК ограничивается его низким ОЧ по моторному методу и высоким содержанием серы и непредельных углеводородов.

В работе рассмотрена роль бензина каталитического крекинга в составе процессов, направленных на углубление переработки нефти. Изучены характеристики данного бензина, показаны его достоинства и

недостатки. Произведено исследование состава бензина каталитического крекинга, полученного из вакуумного газойля смеси западносибирских нефтей. Представлены результаты хроматографического анализа и определения фракционного состава бензина по двум методам – методу имитированной дистилляции и разделения по ГОСТ 2177-99. После изучения результатов анализа была поставлена задача – определить бензолсодержащую фракцию, так как содержание бензола превысило допустимое значение для класса Евро-4,5. Получены и проанализированы узкие фракции бензина. В ходе исследований выявилась тенденция распределения углеводородных соединений по узким фракциям бензина каталитического крекинга. Определена фракция, содержащая 80% от общего содержания бензола. Показан ее углеводородный состав. Указаны сложности разработки процесса удаления бензола из бензинов каталитического крекинга.

**Abstract.** The main task of the Russian refining industry is to deepen the refining and improving the quality of commodity fuels. Particular attention is paid to environmental characteristics, such as the content of sulfur and aromatic hydrocarbons including benzene.

One of the main processes aimed at deepening oil refining is catalytic cracking. In the catalytic cracking process to obtain high-octane gasoline containing aromatic hydrocarbons of less than 40 % vol. Including 0.3-1.5 % by volume of benzene; a large amount of liquefied gases C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> (12-35 wt. %), serving as raw material for production of alkylation and oxygenates. However, the share of gasoline is limited by its low QC RON motor octane and high sulfur and unsaturated hydrocarbons.

The paper considers the role of catalytic cracking gasoline composed of processes designed to increase oil refining. The characteristics of this fuel showing its advantages and disadvantages. The research on the composition of FCC gasoline obtained from vacuum gas oil mixture Western - Siberian oil. The results of the chromatographic analysis and determination of the fractional

composition of gasoline by two methods - the method of simulated distillation and separation according to GOST 2177-99. After examining the results of the analysis, was tasked to determine the benzene containing fraction, as benzene content exceeds the permissible value for a class Euro 4,5. Obtained and analyzed narrow fractions of gasoline. The studies revealed the tendency of distribution of hydrocarbon compounds on narrow fractions of catalytic cracking gasoline. Determined fraction containing 80 % of the total amount of benzene. Shows its hydrocarbon composition. Complexity of the development process is listed remove benzene from catalytic cracking gasoline.

**Ключевые слова:** ароматические углеводороды, бензин, снижение содержания бензола, каталитический крекинг.

**Key words:** aromatic hydrocarbons, gasoline, reduction of the benzene content, catalytic cracking.

Увеличение объема производства нефтепродуктов, расширение их ассортимента и улучшение качества – основные задачи, стоящие перед нефтеперерабатывающей промышленностью в нашей стране. Согласно положениям Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» от 18.10.2011 особое внимание уделяется экологическим свойствам топлив (таблица 1).

Улучшение экологических характеристик достигается отказом от любых детонационных присадок и снижением содержания в топливах бензола, серы, олефиновых и ароматических углеводородов для уменьшения количества выбросов в атмосферу при хранении, транспортировке и заправке, а также для понижения токсичности продуктов сгорания при работе двигателя.

В перспективе целесообразно осваивать новые технологии для регулирования углеводородного состава автомобильных бензинов.

Традиционными процессами для производства высокооктановых автобензинов являются следующие: каталитический риформинг, каталитический крекинг, алкилирование изобутана олефинами, производство оксигенатов, изомеризация пентан-гексановой фракции, селективный гидрокрекинг бензиновых фракции, димеризация пропилена.

Одним из основных процессов, направленных на углубление переработки нефти, является каталитический крекинг. Однако его доля от первичной переработки и всех деструктивных процессов в России по сравнению с ведущими мировыми странами мала (таблица 2) [4].

Каталитический крекинг работает на 13 российских НПЗ. Всего установок каталитического крекинга в отрасли – 20 [4].

В настоящее время продолжают работы по совершенствованию технологии ККФ для производства топлив с низким содержанием серы и ароматических углеводородов [6].

При каталитическом крекинге получается высокооктановый бензин с содержанием ароматических углеводородов менее 40% об., в том числе бензола 0,3-1,5% об.; в процессе образуется большое количество сжиженных газов  $C_3-C_4$  (12-35% масс), служащих сырьем для процессов алкилирования и производства оксигенатов [5]. Однако доля бензина КК ограничивается его сравнительно низким ОЧ по моторному методу и высоким содержанием серы и непредельных углеводородов.

Таблица 1. Требования к автомобильным бензинам [8]

Показатели	Нормы для класса		
	3	4	5
Содержание серы, мг/кг, не более	150	50	10
Содержание бензола, % об., не более	1,0	1,0	1,0
Содержание кислорода, % мас., не более	2,7	2,7	2,7
Содержание углеводородов, % об., не более:			
ароматические	42	35	35
олефиновые	18	18	18
Давление паров, кПа:			
в летний период	45-80	45-80	45-80
в зимний период	50-100	50-100	50-100

Таблица 2. Компонентный состав бензинового фонда России, США и Европы [4]

Показатели	Россия	США	Европа
Общий объем бензинового фонда, млн т в год	24	330	130
Компонентный состав, % об.			
Бутаны	5,7	7	5
Риформат	54,1	34	48,2
Фракции каталитического крекинга	20	35,5	27
Изомеризат	1,5	5	5
Алкилат	0,3	11,2	5
Оксигенаты	0,2	3,6	2
Бензиновые фракции гидрокрекинга	13,3	3,1	7,3
Фракции термических процессов	4,9	0,6	0,5

Для изучения углеводородного состава бензиновой фракции каталитического крекинга было проведено исследование бензина, полученного из западносибирской нефти на установке 1А/1М.

Определение фракционного состава бензина проводилось методами имитированной дистилляции и методом по ГОСТ 2177-99. В таблице 3 представлены результаты выполнения анализа методом имитированной дистилляции. В таблице 4 представлены результаты анализа определения фракционного состава по ГОСТ 2177-99.

Методом имитированной дистилляции получают кривую истинных температур кипения, которая строится по данным хроматографического разделения исследуемого продукта на колонке с неполярным сорбентом в режиме программирования температуры. После ввода образца в инжектор, группы углеводородов выводятся на хроматограмму в порядке возрастания их температур кипения. Предварительно выполняется калибровка системы по эталонной смеси углеводородов с известными температурами кипения.

Таблица 3. Результаты анализа бензина каталитического крекинга методом имитированной дистилляции

№ п/п	Значение температуры, °С	Объём, мл
1	50	0
2	60	19,02
3	78	37,90
4	92	49,38
5	102	52,88
6	122	63,79
7	132	66,05
8	142	72,84
9	150	75,17
10	161	77,76
11	168	82,09
12	176	85,56
13	182	86,89
14	186	86,53
15	197	92,21
16	203	93,14
17	212	94,85
18	220	96,34
19	230	97,55
20	304	98,67
21	322	100

Таблица 4. Результаты анализа методом определения фракционного состава по ГОСТ 2177-99

Объём, мл	Значение температуры, °С
0	31
10	46
20	58
30	72
40	88
50	106
60	127
70	146
80	173
98	212

Сравнение методов имитированной дистилляции и определения фракционного состава по ГОСТ 2177-99 позволяет сделать вывод о том,

что, несмотря на то, что первый метод основан на точных показателях – истинных температурах кипения компонентов, в реальных условиях его результаты не совпадают с результатами, полученными при помощи метода простой дистилляции. Это может объясняться тем, что в бензине образуются азеотропные смеси, в результате чего конец кипения бензина снижается. Таким образом, для оценки стандартных характеристик метод имитированной дистилляции следует использовать с осторожностью.

Для дальнейшего исследования бензина каталитического крекинга был определен углеводородный состав на хроматографе «Рона» по ГОСТ Р 52714-2007, затем проведено разделение на аппарате АРН-2. В результате было выделено 11 узких фракций, которые в дальнейшем были проанализированы на хроматографе «Рона» для определения содержания углеводородов. Полученные результаты приведены в таблицах 6-8.

В ходе исследований выявилась тенденция распределения углеводородных соединений по узким фракциям бензина каталитического крекинга. Олефиновые соединения сконцентрированы во фракции н.к. – 100 °С, а основное содержание ароматических углеводородов – во фракции 105 °С – к.к. Содержание н-парафиновых углеводородов незначительно и, в основном, данные соединения сконцентрированы во фракции н.к. – 60 °С. Изопарафиновых углеводородов содержится гораздо больше и их распределение носит неравномерный характер.

Таблица 6. Углеводородный состав исходной пробы бензина каталитического крекинга

Показатель	Содержание, % масс.
Сумма нормальных парафинов	5,13
Сумма изопарафинов	28,09
Сумма нафтенов	8,48
Сумма ароматических углеводородов	27,48
В том числе бензола	1,56
Сумма олефиновых углеводородов	30,82
Всего	100

Таблица 7. Распределение углеводородов во фракциях каталитического крекинга

Фракция	Содержание углеводородов, % масс					
	Н-парафиновые	Изопарафиновые	Нафтенновые	Ароматические	Олефиновые	Неидентифицированные
Н.К-60 °С	8,82	38,58	7,14	0,46	44,14	0,86
60-65 °С	5,83	43,14	11,17	1,65	35,14	2,10
65-70 °С	4,92	37,98	12,55	5,56	36,88	2,11
70-75 °С	5,14	36,62	12,83	7,83	37,05	0,53
75-80 °С	4,56	26,57	14,60	10,03	38,99	2,25
80-85 °С	3,55	40,95	15,21	11,25	29,04	0,46
85-90 °С	2,15	41,47	15,62	11,64	26,55	2,57
90-95 °С	3,50	39,60	16,98	8,24	25,93	5,75
95-100 °С	1,15	44,32	22,32	5,83	23,20	3,18
100-105 °С	0,89	41,83	28,18	17,82	10,14	1,14
105-К.К.	0,65	14,65	22,14	55,83	6,18	0,55

Как видно из таблицы 6, в сравнительно мягких условиях работы установки 1А/1М суммарное содержание олефиновых углеводородов значительно превышает допустимые нормы стандарта Евро-5. Содержание ароматических углеводородов составляет 27,48%, что соответствует нормам. Однако содержание бензола превышает 1%, что свидетельствует о возможной необходимости разработки технологии по выделению бензола из бензина каталитического крекинга. Возможность разработки такой схемы представляет интерес в связи с тем, что постоянно ужесточающиеся требования к бензинам класса Евро относятся не только к отдельным компонентам автомобильных бензинов, к примеру, риформатам, характеризующихся значительным превышением содержания бензола, но и к бензиновому фонду в целом. Иными словами, удаление даже незначительного количества бензола благотворно скажется на качестве товарного бензина, т.к. бензин каталитического крекинга вносит в него не менее 10,2% бензола [2].



Таблица 8. Распределение бензола по фракциям бензина каталитического крекинга

Фракция	Содержание бензола, % масс.
Н.К.- 60 °С	0,27
60-65 °С	1,25
65-70 °С	4,94
70-75 °С	6,19
75-80 °С	9,72
80-85 °С	9,53
85-90 °С	8,55
90-95 °С	6,03
95-100 °С	1,14
100-105 °С	0,62
105 - К.К.	0,32

При анализе распределения бензола (таблица 8), основное его содержание приходится на фракции 65-95 °С. Содержание в данных фракциях составляет 80% от общего количества.

Таким образом, при постановке задачи выделения бензолсодержащей фракции, целевой будет являться фракция 65-95 °С, которая составляет 15% от общего выхода продукта. Содержание олефиновых углеводородов в ней составляет 30,5%, н-парафиновых - 4,2%, изопарафиновых - 39,0%, нафтеновых - 15,3%, ароматических - 9,5%.

Удаление бензола из бензина каталитического крекинга довольно сложный процесс. Зависимость свойств сырья и условий реакций в процессе, в результате которых образуются различные углеводородные соединения на установке каталитического крекинга, достаточно сложная. Поэтому разработка простого решения для ограничения содержания бензола представляется достаточно сложной задачей. Кроме того, бензин каталитического крекинга содержит олефины и тяжелые ароматические соединения, которые, в основном, определяют октановое число. Любой метод гидропереработки, направленный на ограничение содержания бензола, приведет также к насыщению значительной части этих

соединений [3]. Данная задача представляется интересной и требующей дальнейшего рассмотрения.

### **Выводы**

1 Бензин каталитического крекинга, полученный на установке 1А/1М, характеризуется повышенным содержанием олефиновых углеводородов, содержанием в пределах нормы ароматических углеводородов, однако содержание бензола превышает допустимое.

2 Ввиду ужесточающихся требований к бензинам класса Евро, перед нефтепереработчиками может встать проблема удаления бензола из бензинов каталитического крекинга для улучшения качества товарного бензина.

### **Список используемых источников**

1 Шаланова А.Ю., Корнишина Л.Е. Определение предельного содержания серы в легкой бензиновой фракции, выделенной из бензина каталитического крекинга и используемой при приготовлении бензинов класса «Евро» // Науч.-техн. вестник «Роснефть». М.: ООО «Август-Борг», 2013. №1. С.41-44.

2 Гаврилов Н.В. Разработка комплексной технологии производства автобензинов с пониженным содержанием бензола на гидроскиминговом НПЗ: на примере ОАО "ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез": дис.... канд. техн. наук: 02.00.13: Уфа. 2008. 145с.

3 Палмер Е.Р., Као К.Х., Шипман Д.Р. Варианты снижения содержания бензола в бензине // «Нефтегазовые технологии». 2008. №10. С.96-103.

4 Матузов Г.Л., Ахметов А.Ф. Пути производства автомобильных бензинов с улучшенными экологическими свойствами // Баш. хим. журн. 2007.Т. 14. №2. С.121.

5 Левинбук М.И., Каминский Э.Ф. «О некоторых проблемах российской переработки» // Химия и технология топлив и масел. 2000. №2. С.6-11.

6 Хенц Г., Азеведо Ф., Чеберлейн О. «Второе дыхание» каталитического крекинга в псевдоожиженном слое // Нефтегазовые технологии. 2005. № 2. С. 66.

7 Технический регламент Таможенного союза "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту" ТР ТС 013/2011. (Утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 18.10.2011г. № 826) С.22.

## References

1 Shalanova A.Ju., Kornishina L.E. Opredelenie predel'nogo sodержaniya sery v legkoj benzinovoj frakcii, vydelennoj iz benzina kataliticheskogo krekinga i ispol'zuej pri prigotovlenii benzinov klassa «Evro» // Nauchno-tehnicheskij vestnik «Rosneft'». M.: ООО «Avgust-Borg», 2013. №1. S.41-44. [in Russian].

2 Gavrilov N.V. Razrabotka kompleksnoj tehnologii proizvodstva avtobenzinov s ponizhennym sodержaniem benzola na gidroskimingovom NPZ: na primere OAO "LUKOIL-Nizhegorodnefteorgsintez": dis.... kand. tehn. nauk: 02.00.13: Ufa. 2008. 145s. [in Russian].

3 Palmer E.R., Kao K.H., Shipman D.R. Varianty snizheniya sodержaniya benzola v benzine// «Neftegazovye tehnologii». 2008. №10. S.96-103. [in Russian].

4 Matuzov G.L., Ahmetov A.F. Puti proizvodstva avtomobil'nyh benzinov s uluchshennymi jekologicheskimi svojstvami // Bash. him. zh. 2007.T. 14. №2. S.121. [in Russian].

5 Levinbuk M.I., Kaminskij Je.F. «O nekotoryh problemah rossijskoj pererabotki» // Himija i tehnologija topliv i masel. 2000. №2. S.6-11. [in Russian].

6 Henc G., Azevedo F., Cheberlejn O. «Vtoroe dyhanie» kataliticheskogo krekinga v psevdoozhizhennom sloe // Neftegazovye tehnologii. 2005. № 2. S. 66. [in Russian].

7 Tehnicheskij reglament Tamozhennogo sojuza "O trebovanijah k avtomobil'nomu i aviacionnomu benzinu, dizel'nomu i sudovomu toplivu, toplivu dlja reaktivnyh dvigatelej i mazutu" TR TS 013/2011. (Utverzhen Resheniem Komissii Tamozhennogo sojuza ot 18.10.2011g. № 826) S.22. [in Russian].

### **Сведения об авторах**

#### **About the authors**

Ахметов А.Ф., член.-корр. АН РБ, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

A.F. Akhmetov, Member-Correspondent the Academy of Sciences of RB, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Head of the Chair «Oil and Gas Technology», FSBEI HPE “Ufa State Petroleum Technological University”, Ufa, the Russian Federation

e-mail: tng@rusoil.net

Нурмухаметова Э.Р., магистрант, группа МТП21-12-01, кафедра «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

E.R. Nurmuhametova, Master Student of MTP-12-01 Group of the Chair “Oil and Gas Technology”, FSBEI HPE “Ufa State Petroleum Technological University”, Ufa, the Russian Federation

e-mail: elina1991\_91@mail.ru

Рахматуллин А.Р., магистрант, группа МТП21-12-01, кафедра «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

A.R. Rakhmatullin, Master Student of MTP-12-01 Group of the Chair “Oil and Gas Technology”, FSBEI NPE “Ufa State Petroleum Technological University”, Ufa, the Russian Federation

e-mail: az.a@live.ru