

УДК 665.668.2

**УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА БЕНЗИНА
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА**

**IMPROVING THE QUALITY OF CATALYTIC
CRACKING GASOLINE**

Ишмаева Э. М., Булатов Д. Р., Сидоров Г. М.

**ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический
университет», г. Уфа, Российская Федерация**

E. M. Ishmaeva, D. R. Bulatov, G. M. Sidorov

**FSBEI NPE “Ufa State Petroleum Technological University”,
Ufa, the Russian Federation**

e-mail: Ishmaeva_93@mail.ru

Аннотация. В работе был проведен литературный обзор технологии по получению высокооктанового бензина, который соответствует стандарту ЕВРО-5 по экологическим требованиям. Приведены методы по удалению серосодержащих соединений из нефтепродуктов. Рассмотрена и описана одна из установок гидроочистки бензина каталитического крекинга, используемых на территории России, а также технологии, разработанные за рубежом. Процесс каталитического крекинга является специфичным и зависит от ряда технологических факторов, как температура, типа катализатора и реактора, а также от времени контакта. Представлена характеристика катализаторов, используемых на установке в качестве контактного устройства. В данной статье рассматривается оригинальная технология проведения гидроочистки бензина каталитического крекинга.

В отличие от прямогонных бензинов удаление серы из бензина каталитического крекинга носит сложный противоречивый характер,

поскольку требуемый результат обусловлен в получении высокооктанового автобензина с минимальным содержанием серы. Учитывая данную сложность, а также трудность в разработке и подборе катализаторов, определении технологических параметров и применении технологической схемы, было разработано большое количество установок процесса гидрооблагораживания продуктов вторичных процессов нефтепереработки. Анализируя технологию проведения данного процесса, было выявлено, что бензин каталитического крекинга после нагрева в теплообменнике и печи направляют в реактор, где происходит неглубокая гидроочистка и селективное гидрирование олефинов на неподвижном двухслойном катализаторе.

Отражены перспективы и преимущества применения данного процесса.

Abstract. In work was carried out the literary review of technology on receiving high-octane gasoline which conforms to the Euro-5 standard according to ecological requirements. Methods on removal of sulfur-containing compounds from oil products are given. It was given a description of one of the installations of hydrotreating of gasoline of catalytic cracking used in the territory of Russia, and also the technologies developed abroad are considered. The process of catalytic cracking is specific and depends on several technological factors, such as temperature, type of catalyst and reactor, as well as from the time of contact. The characteristic of the catalysts used on installation as contact device is submitted. This article discusses the original technology for hydrotreatment of catalytic cracking gasoline. Unlike straight-run gasoline sulfur removal from gasoline of catalytic cracking is complex contradictory character, since the desired result in obtaining high-octane gasoline with minimal sulfur content. Given this complexity, and the difficulty in the design and selection of catalysts, the determination of process parameters and application of the technological scheme, we developed a large number of settings for the process of hydroforming products of secondary oil refining processes. Analyzing the technology of carrying out this process, it was found

that the gasoline produced by catalytic cracking after heating in the heat exchanger and the furnace is sent to a reactor where Hydrotreating a shallow and selective hydrogenation of olefins on stationary two-layer catalyst. Prospects and advantages of application of this process are reflected.

Ключевые слова: гидроочистка бензина каталитического крекинга, катализатор, реактор-колонна, октановое число, легкий бензин, тяжелый бензин.

Key words: hydrotreating of gasoline of catalytic cracking, catalyst, reactor column, octane number, light gasoline, heavy gasoline.

В 30-40-х гг. прошлого столетия в нефтяной промышленности отсутствовала потребность в производстве продуктов высокого качества с использованием водорода. Однако к середине 20 века увеличение объемов добычи сернистой и высокосернистой нефти, а также ужесточение экологических требований к получаемым нефтепродуктам послужило развитию процесса гидроочистки [1].

Основной задачей данного процесса является удаление гетероатомных соединений, в том числе серосодержащих компонентов, в среде водорода и в присутствии катализаторов. Сырьем в гидрогенизационных процессах могут служить как легкие фракции переработки нефти (бензин, керосин, дизельное топливо), так и тяжелые (вакуумный газойль, нефтяные масла).

На сегодняшний день во всем мире существует большая потребность в получении автомобильных бензинов высокого качества. Одним из вариантов получения автобензина является процесс каталитического крекинга, который направлен на углубление переработки нефти. Целью проведения данного процесса является получение высокооктанового компонента автомобильного бензина с октановым числом 90-92 пункта [2]. Процесс каталитического крекинга является специфичным и зависит от ряда технологических факторов, как температура, типа катализатора и

реактора, а также от времени контакта. При правильно выбранном режиме проведения процесса каталитического крекинга можно получить до 50% автомобильного бензина, характеризующегося высокой детонационной стойкостью из-за наличия в его составе непредельных углеводородов. Таким образом, бензин каталитического крекинга составляет до 30% парка смешения бензинов современных нефтеперерабатывающих заводов.

Несмотря на то, что получаемый автобензин содержит в себе основную часть серосодержащих соединений, то его, как правило, направляют на прямую в товарный парк. Однако главной проблемой получаемого продукта является его несоответствие современному стандарту ЕВРО-5 по экологическим показателям, которое выражено в большом содержании сернистых соединений таких, как меркаптаны, сульфиды, алкилзамещенные тиофены, тиофенолы и бензотиофены [3].

Удаление серосодержащих соединений из бензина каталитического крекинга можно провести следующими методами [4]:

- 1) щелочная сероочистка легкой фракции (удаление меркаптанов);
- 2) глубокая гидроочистка тяжелой фракции с остаточным содержанием серы не более 10 ppm;
- 3) этерификация легкой фракции для восстановления потерь октанового числа при гидроочистке [5].

В данной статье рассматривается оригинальная технология проведения гидроочистки бензина каталитического крекинга.

В отличие от прямогонных бензинов удаление серы из бензина каталитического крекинга носит сложный противоречивый характер, поскольку требуемый результат в получении высокооктанового автобензина с минимальным содержанием серы. Учитывая данную сложность, а также трудность в разработке и подборе катализаторов, определении технологических параметров и применении технологической схемы, было разработано большое количество установок процесса гидрооблагораживания продуктов вторичных процессов нефтепереработки.

Разработчиками такой технологии являются следующие компании «Axens» (Франция), «Exxon-Mobil» (США), CD TECH (США). Например, компания «Axens» разработала технологию гидроочистки бензина каталитического крекинга с сохранением высокого выхода бензина и с наименьшей потерей в октановом числе, получившую название Prime G+. Процесс характеризуется высокой степенью обессеривания, легким гидрированием олефинов, отсутствием протекания реакций гидрирования аренов. Анализируя технологию проведения данного процесса, было выявлено, что бензин каталитического крекинга после нагрева в теплообменнике и печи направляют в реактор, где происходит неглубокая гидроочистка и селективное гидрирование олефинов на неподвижном двухслойном катализаторе. После реактора гидрогенизат направляют в ректификационную колонну, где его разделяют на тяжелую и легкую часть. Принципиальная технологическая схема приведена на рисунке 1 [6].

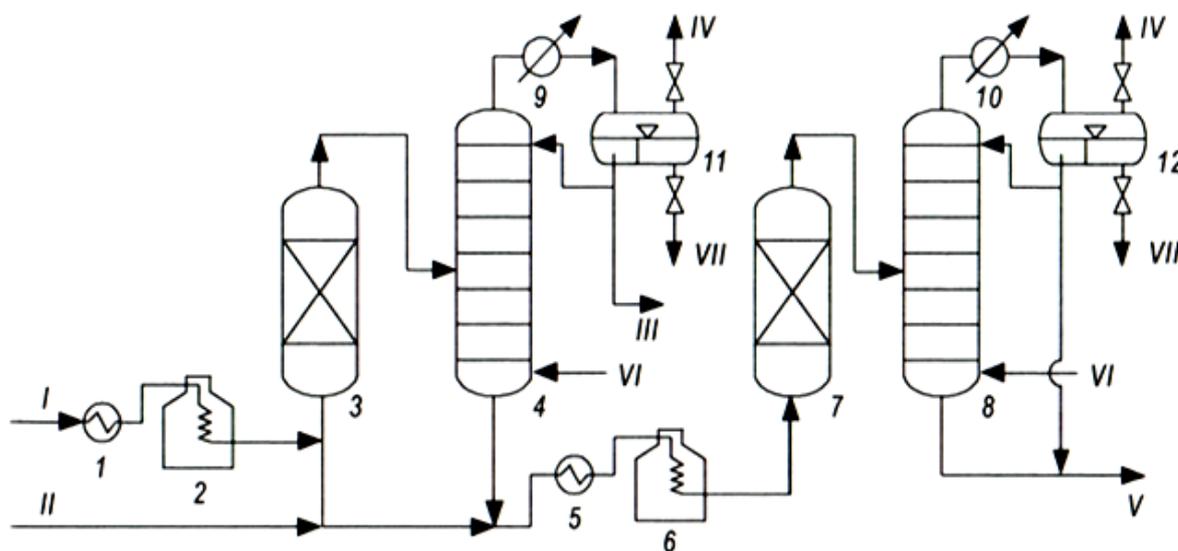


Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема гидроочистки бензина каталитического крекинга Prime G⁺

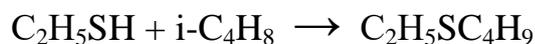
1,5 – теплообменники; 2, 6 – печи; 3 – реактор гидрирования; 4 – разделительная колонна; 7 – реактор глубокой гидроочистки; 8 – стабилизационная колонна; 9, 10 – холодильники; 11, 12 – сепараторы; I – бензин каталитического крекинга; II – водород; III – легкий гидрогенизат; IV – газ; V – тяжелый гидрогенизат; VI – водяной пар; VII – конденсат

Одной из представителей процесса гидрооблагораживания бензина каталитического крекинга в России является - CDHYDRO/CDHDS+SM, разработанная компанией CDTECH, Lummus Technology Inc (Хьюстон, Техас, США) в соответствии с лицензионным соглашением между компаниями CDTECH, Lummus Technology Inc и филиалом ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-УНПЗ», которая была запущена в 2014 г. Особенность данной установки заключается в применении специфической технологии: обе химические стадии осуществляются в совмещенном с ректификацией реакторе, где катализатор одновременно выполняет роль контактного устройства. Главной отличительной особенностью выбранного катализатора является многофункциональность, то есть удалять серосодержащие соединения и гидрировать ненасыщенные углеводороды до требуемого качества, а также активно участвовать в процессе тиоэтерификации и гидроизомеризации. Состав катализаторов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика катализаторов установки ГОБКК [7,8]

Наименование катализаторов	Показатели качества, обязательные для проверки	Норма	Область применения
Катализатор гидродесульфирования Criterion DC-301	Размер частиц, мм Насыпная плотность, кг/м ³	1,3 649	В реакторе DC-301 единовременная загрузка
Катализаторная насадка CDMODULES: модули Hydrocat (P)	Химический состав, % масс: - Al ₂ O ₃ (оксид алюминия), более - PdO (оксид палладия), менее	99,0 1,0	В составе катализатора колонны DA-105 экструдаты серого цвета в упаковке (модулях) из нержавеющей стали
Катализаторная насадка CDMODULES: модули Hydrocat (T)	Химический состав, % масс: - Ni (никель металлический) - NiO (оксид никеля) - SiO ₂ (кремний аморфный) - ZrO ₂ (оксид циркония) - Al ₂ O ₃ (оксид алюминия) - SiO ₂ (диоксид кремния)	30-60 30-60 10-30 1-5 4 1-5	В составе катализатора колонны DA-105 Экструдаты серого/черного цвета в упаковке (модулях) из нержавеющей стали. В целях безопасности транспортировки и монтажа модули запечатаны воском
Катализаторная насадка CDMODULES: модули Hydrocat HDS	Химический состав, % масс.: - Al ₂ O ₃ (оксид алюминия) - CoO (оксид кобальта) - MoO ₃ (оксид молибдена)	Балансовое количество 1-5 20-30	Катализатор колонны DA-201 (Экструдаты синего цвета или шарообразной формы в упаковке (модулях) из нержавеющей стали)

В первом реакторе-колонне осуществляется тиоэтерификация меркаптанов с изоолефином, содержащихся в головной фракции бензина каталитического крекинга (40-70 °С) с образованием сульфида, например:



В реакторе-колонне с 6-ой тарелки колонны выводится легкий бензин, очищенный от меркаптанов, а с низа выводится тяжелый бензин, содержащий в себе такие соединения, как сульфиды и дисульфиды.

Во втором реакторе-колонне осуществляется глубокая гидроочистка тяжелого бензина каталитического крекинга (70-205 °С) от сернистых соединений и легкое гидрирование олефинов в C₅-C₁₀.

Поскольку в бензине каталитического крекинга преобладают изоолефины, то в результате гидрирования образуются изоалканы, характеризующиеся достаточно высокими октановыми числами. Таким образом, октановое число повышается на 2-3 пункта. Далее легкую и тяжелую часть гидрогенизата смешивают и получают высокооктановый компонент, октановое число, которого по исследовательскому методу составляет 93 пункта.

Принципиальная технологическая схема приведена на рисунке 2.

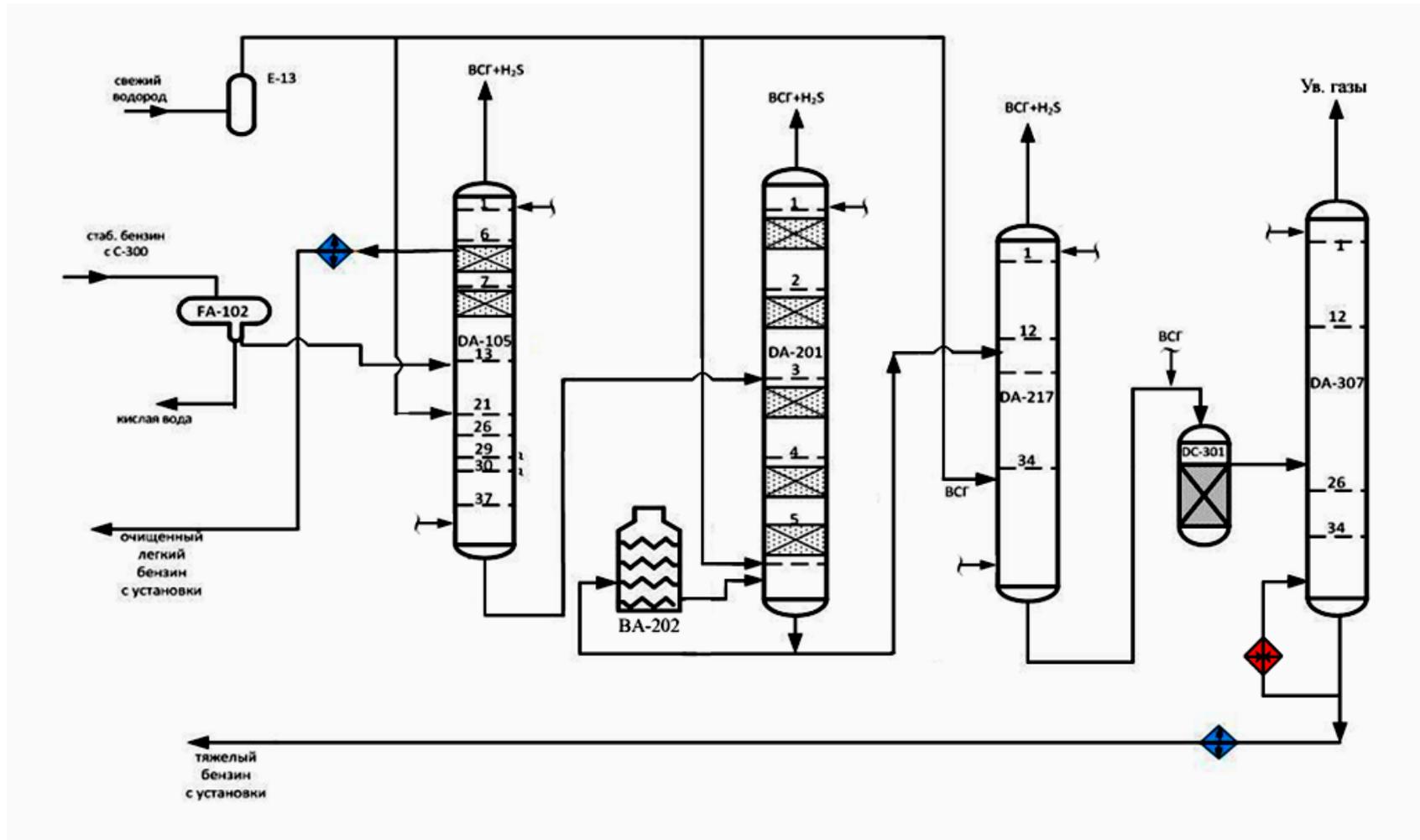


Рисунок 2. Принципиальная технологическая схема гидроочистки бензина каталитического крекинга: 1, 2 – емкости; 3 – колонна удаления меркаптанов; 4 – колонна-реактор гидродесульфирования; 5 – отпарная колонна сероводорода; 6 – реактор гидроочистки; 7 – стабилизационная колонна; 8 – печь; 9 – теплообменник; 10 – холодильник; I – бензин каталитического крекинга; II – свежий водород; III – BCG+H₂S; IV – водородсодержащий газ; V – углеводородные газы; VI – кислая вода; VII – очищенный легкий бензин; VIII – тяжелый бензин

Выводы

1. Ужесточение требований к экологичным и эксплуатационным свойствам товарного автомобильного бензина приводит к положительному эффекту в сфере развития вторичных процессов, в частности модернизации гидроочистки бензина каталитического крекинга.

2. Исходя из литературного обзора данного процесса гидрооблагораживания автобензина, следует отметить, что данная технология позволяет не только улучшить и сохранить качество автомобильного топлива, но и компенсировать тепловые, экономические потери, вводя при этом новейшую конструкцию. На примере российской установки видно, что данная технология содержит, безусловно, большой плюс по внедрению нового аппарата колонны-реактора, который имеет меньшую металлоемкость по сравнению с зарубежной установкой Prime G⁺.

3. Применение такого рода процесса на крупных нефтеперерабатывающих заводах окажет положительный эффект, как на экологической обстановке в мире, так и на росте прибыли.

Список используемых источников

1 Элверс Б. Топлива. Производство, применение, свойства: Справочник / под ред. Т. Н. Митусовой / пер. с англ. СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. 416 с.

2 Хавкин В. А. Процесс каталитического крекинга-гидроочистки. Производство высокооктанового автомобильного бензина // Мир нефтепродуктов. 2013. № 3. 12-13 с.

3 Юдин Е. В., Гильмутдинов А. Т. Гидроочистка бензиновых фракций вторичных процессов нефтепереработки // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. № 5. С. 21-22.

4 Сайфуллин Д. В., Кудачкин К. А. Селективная сероочистка бензинов каталитического крекинга // Технологии нефти и газа. 2013. № 2. 10-12 с.

5 Мейерс Р. А. Основные процессы нефтепереработки: Справочник / под ред. О. Ф. Глаголевой, О. П. Лыкова / пер. с англ. 3-е изд. СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. 944 с.

6 Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти. Ч.2 Физико-химические процессы М.: Химия, 2015. 400 с.

7 Аспель Н. Б., Демкина Г. Г. Гидроочистка моторных топлив. Л.: Химия, 1977. 160 с.

8 Ахметов С. А., Ишмияров М. Х., Кауфман А. А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: учеб. пособие. СПб.: Недра, 2009. 832 с.

References

1 Elvers B. Topliva. Proizvodstvo, primenenie, svoistva: Spravochnik / pod red. T. N. Mitusovoi / per. s angl. SPb.: COP «Professiya», 2012. 416 s. [in Russian].

2 Havkin V. A. Process kataliticheskogo krekinga-gidroochistki. Proizvodstvo vysokooktanovogo avtomobil'nogo benzina // Mir nefteproduktov. 2013. № 3. 12-13 s. [in Russian].

3 Yudin E. V., Gil'mutdinov A. T. Gidroochistka benzinovyh frakcii vtorichnyh processov neftepererabotki // Neftepererabotka i neftehimiya. 2015. № 5. S. 21-22. [in Russian].

4 Saifullin D. V., Kudachkin K. A. Selektivnaya seroochistka benzinov kataliticheskogo krekinga // Tehnologii nefiti i gaza. 2013. № 2. 10-12 s. [in Russian].

5 Meiers R. A. Osnovnye processy neftepererabotki: Spravochnik / pod red. O. F. Glagolevoi, O. P. Lykova / per. s angl. 3-go izd. SPb.: COP «Professiya», 2011. 944 s. [in Russian].

6 Kapustin V. M., Gureev A. A. Tehnologiya pererabotki nefti. Chast' vtoraya. Fiziko-himicheskie processy M.: Himiya, 2015. 400 s. [in Russian].

7 Aspel' N. B., Demkina G. G. Hidroochistka motornyh topliv. L.: Himiya, 1977. 160s. [in Russian].

8 Ahmetov S. A., Ishmiyarov M. H., Kaufman A. A. Tehnologiya pererabotki nefti, gaza i tverdyh goryuchih iskopaemyh: ucheb. posobie. SPb.: Nedra, 2009. 832 s. [in Russian].

Сведения об авторах

About the authors

Ишмаева Э. М., студент, группа МТП21-15-01, кафедра «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВПО УГНТУ г. Уфа, Российская Федерация

E. M. Ishmaeva, Student, Group MTP21-15-01 of the Chair “Technology of Oil and Gas” FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

e-mail: ishmaeva_93@mail.ru

Булатов Д. Р., студент, группа МТП21-15-02, кафедра «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВПО УГНТУ г. Уфа, Российская Федерация

D. R. Bulatov, Student, Group MTP21-15-02 of the Chair “Technology of Oil and Gas” FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

e-mail: bulatov_dr@mail.ru

Сидоров Г.М., д-р техн. наук, доцент кафедры «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

G. M. Sidorov, Doctor of Engineering Sciences, Associate Professor of the Chair “Technology of Oil and Gas”, FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

e-mail: kaskad@ufanet.ru