

УДК 665.64

**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА****Ершов Д.С., Хафизов А.Р., Мустафин И.А., Станкевич К.Е.,  
Ганцев А.В., Сидоров Г.М.***ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», Уфа,  
e-mail: iamustafin@gmail.com*

Настоящая статья посвящена обобщению информации о современном состоянии и тенденциях развития процесса каталитического крекинга. Изучены основные направления использования процесса в России и мире: получение высокооктанового бензина, углеводородных газов, дизельного топлива. В ходе обобщения были рассмотрены возможности вовлечения в сырье полимерных отходов и отходов производств биотоплив, помогающие решить проблему их утилизации. Также рассмотрен каталитический крекинг растительных масел, который позволяет значительно расширить сырьевую базу процесса и увеличить долю топлива, полученного из альтернативных источников. Изучено состояние катализаторов процесса и тенденции их развития: снижение содержания редкоземельных металлов и увеличение содержания железа. Упомянуты методы подготовки сырья, улучшающие показатели процесса. В работе изложен один из вариантов проведения процесса без предварительного нагрева сырья в печи. В целом выделены пять направлений развития процесса.

**Ключевые слова:** альтернативные источники сырья, полимеры, каталитический крекинг, расширение сырьевой базы, подготовка сырья, катализаторы

**CURRENT STATE AND TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF THE CATALYTIC CRACKING PROCESS****Ershov D.S., Khafizov A.R., Mustafin I.A., Stankevich K.E., Gantsev A.V., Sidorov G.M.***Federal Budgetary Educational Institution of Higher Education Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, e-mail: iamustafin@gmail.com*

This article is dedicated to the generalization of information about current state and trends in the development of the catalytic cracking process. Main ways of using the process in Russia and the world are studied: production of high-octane gasoline, hydrocarbon gases, diesel fuel. Possibilities of involvement of the polymer waste and waste of biofuels production are considered. It helps to solve the problem of their utilization. Catalytic cracking of plant oils is also considered, which can increase the proportion of fuels obtained from alternative sources. The state of catalysts and trends of their development, which are related to the decrease of content of rare earth metals and the increase of iron, are studied. Methods of the feedstock preparation improving the performance of the process are mentioned. The way of conducting process without heating the feedstock in a furnace is described. In general, there are five areas of the development of catalytic cracking.

**Keywords:** alternative sources of feedstock, polymers, catalytic cracking, extension of resource base, feedstock preparation, catalysts

Каталитический крекинг – это процесс каталитического деструктивного превращения тяжелых нефтяных фракций в компоненты моторных топлив и сырья для нефтехимии. За свою историю развития, начиная с 1930-х гг., процесс каталитического крекинга постоянно совершенствовался и получил решающее значение в процессах углубленной переработки нефти и в процессах получения бензина, так как бензин процесса составляет около четверти от мирового бензинового фонда. С помощью каталитического крекинга стало возможно получать из малоценного тяжелого сырья высокооктановый бензин с октановым числом до 92 пунктов по исследовательскому методу и ценные сжиженные газы, которые используются для производств высокооктановых компонентов бензина изомерного строения: алкилата и метил-трет-бутилового эфира, а также сырья для нефтехимических про-

изводств. Научно-технический прогресс позволил открыть новые возможности процесса каталитического крекинга и его перспективы.

До недавнего времени целевым назначением каталитического крекинга преимущественно было получение с максимальным выходом высокооктанового бензина и ценных газов. Однако отечественный и зарубежный рынки нефтепродуктов характеризуются ежегодным ростом спроса на дизельное топливо. Так, в России в 2015 г. по сравнению с 2014 г. потребление дизельного топлива, отвечающего требованиям техрегламента, увеличилось на 2,4% – до 28,6 млн тонн, в 2016 г. рост составил 6,8% – до 31,3 млн тонн. По итогам текущего года потребление дизтоплива может увеличиться еще на 1,6% – до 31,8 млн тонн [1]. В связи с этим каталитический крекинг может рассматриваться как один

из процессов для получения компонента дизельного топлива из легкого газойля, образующегося в процессе. На современных установках получаемый легкий газойль имеет небольшой выход (10–15%) и низкое цетановое число – от 25 до 30 пунктов. Увеличить показатели качества продукта позволяет изменение параметров процесса: уменьшение температуры крекинга и активности катализатора, рециркуляция сырья. Однако при этом уменьшается выход и октановое число бензина. Более того, уже разработана технология каталитического крекинга, которая состоит из двух ступеней: на первой происходит мягкий крекинг с высокими выходами бензина и дизельного топлива; на второй происходит повторный жесткий крекинг остаточной фракции [2]. Таким образом, в будущем с усовершенствованием технологии проведения процесса и катализаторов каталитический крекинг может использоваться как способ получения не только бензина, но также и качественного дизельного топлива.

технологии составляет: этилена 12% об., пропилена до 35% об., бутиленов до 20% об., бензола и п-ксилола – до 20% об., газойля и остатка – до 13% об. [4].

Стремительный рост потребления полимерных материалов создает проблему их утилизации. В основном переработку полимерных отходов осуществляют сжиганием или пиролизом. В первом случае при неконтролируемом сжигании имеет место образование токсичных веществ, во втором случае образуется большое количество газов. В последнее время каталитический крекинг рассматривается как одно из направлений переработки полимерных материалов. Оно имеет хорошие перспективы, так как внедрение данной технологии не требует серьезных конструктивных изменений на существующих установках, а также такой процесс обеспечивает высокий выход высокооктанового компонента бензина и ценных газов. Например, добавление полиэтилена низкого давления в количестве 10% от массы сырья способствует повышению выхода

Типичный состав (% мас.) основных продуктов каталитического крекинга смесей вакуумный газойль (ВГ) – полиэтилен низкого давления (ПЭНД)

Сырье	Конверсия	Газ	Бензин	ЛГ	ТГ	Кокс
ВГ	88,9	15,8	52,2	17,8	11,1	3,1
ВГ + 5%ПЭНД	89,3	17,8	49,6	17,1	10,7	4,8
ВГ + 10%ПЭНД	91,2	19,5	52,2	15,1	8,8	4,4

Примечание. ЛГ – легкий газойль; ТГ – тяжелый газойль.

Помимо возрастающего интереса к дизельному топливу в недавнее время резко возросла потребность в пропилене – сырье нефтехимического производства полипропилена. Ежегодно спрос на мономер увеличивается на 5–6%. В 2011 г. Министерство энергетики Российской Федерации разработало «План развития газо- и нефтехимии России на период до 2030 года», согласно которому спрос на пропилен увеличится более чем в 4 раза [3]. Стремление повышения выхода пропилена привели к разработке такого процесса, как PetroFCC фирмы UOP (США). Его особенностью является рецикл закоксованного катализатора из зоны десорбции в зону смешения сырья и регенерированного катализатора. Смысл такой операции в том, что при получении пропилена и ароматики закоксованный катализатор становится более предпочтительным, чем свежий. Это объясняется тем, что когда кокс откладывается на активных центрах, то катализатор становится значительно селективнее по отношению к пропилену. Таким образом, выход продуктов по данной

ценного газа и обеспечивает достаточно высокий выход бензина, как видно в таблице [5]. Исследования [2] показывают, что при добавлении полиэтилена высокого давления до 7% в вакуумные дистилляты возрастает конверсия исходного сырья от 80% до 84%. Более того, увеличивается выход газообразной фракции с 22% до 26%, причем повышается как выход сухого газа, так и ценных пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций. Также установлено, что различным полимерам соответствует определенная температура растворения. Существует определенная система ввода полимерных отходов в реактор: отходы полиэтилена, полипропилена и полиэтилентерефталата растворяют в вакуумном газойле; отходы полистирола растворяют в легком газойле и вводят через форсунки подачи легкого рециркулята.

Нельзя не упомянуть каталитический крекинг растительных масел. Как известно, страны ЕС к 2020 г. должны вырабатывать топлива из возобновляемых источников энергии в количестве 10% от всего фонда

бензина и дизельного топлива. Растительные масла, представляющие собой смесь триглицеридов, являются одним из видов альтернативного сырья, которое может вовлекаться в процесс каталитического крекинга. Интересно, что в данном виде сырья отсутствуют азот- и серосодержащие соединения, что снижает загрязняющие выбросы в атмосферу при использовании такого топлива. В качестве сырья можно использовать подсолнечное, кокосовое, рапсовое и другие растительные масла. Ранние опыты показали, что можно получать до 40% бензиновой фракции, а также до 10–15% мас. пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций из различных видов масел [6]. Говоря об альтернативах, отметим, что кислородсодержащие отходы, образующиеся при производстве биотоплив (ацетон, глицерин, метанол и их смеси), могут полностью конвертироваться в условиях каталитического крекинга на микросферических цеолитсодержащих катализаторах при условии введения этих отходов в сырье до 10% мас. Конечно, из них образуется преимущественно газ, содержащий пропан-пропиленовую и бутан-бутиленовую фракции, а также кокс и вода. Добавление отходов биотоплив в сырье каталитического крекинга позволяет решить проблему их утилизации, а также обеспечивает нефтехимическую промышленность дополнительным количеством пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций [7].

Сырьевую базу каталитического крекинга также предлагается увеличивать с помощью вовлечения вакуумного газойля с повышенной температурой конца кипения. Во многих случаях вовлечение фракций до 550 °С не влияет на проведение процесса, при этом возрастает выход следующих фракций – газа, бензина и легкого газойля. Кроме того, такой ход позволяет увеличить глубину превращения сырья и селективность [8]. Вакуумные газойли с повышенной температурой конца кипения можно подвергать каталитическому крекингу на катализаторах, которые имеют в своем составе каолиниты, активированные гидроксокомплексами алюминия, или столбчатые алюминиевые монтмориллониты. В процессе пилларирования этих природных глин значительно увеличивается число мезопор и термическая стабильность, что представляет огромный практический интерес для каталитического крекинга [9].

Активно изучаются катализаторы каталитического крекинга, каждый год появляется значительное количество катализаторов, улучшающих результаты и удешевляющих проведение процесса. Изменение состава

современных катализаторов связано с резким увеличением цены на редкоземельные металлы, поэтому появляется интерес к снижению их содержания в катализаторах каталитического крекинга. Исследование проведения процесса на катализаторах с меньшей долей редкоземельных металлов уже проводилось на ОАО «Газпромнефть-МНПЗ». Установлено, что снижение таких металлов может быть скомпенсировано увеличением содержания цеолита в катализаторе и уменьшением кратности циркуляции катализатор:сырье (при увеличении загрузки по сырью) [10].

Вовлечение в катализаторы железа также значительно снижает их цену и представляет огромный интерес для высокотемпературных каталитических процессов. Так, например, показано, что при использовании каталитических добавок ферросфер энергетических зол для крекинга нефтей или тяжелых остатков значительно увеличивается выход светлых фракций по сравнению с термическим крекингом [11].

Как известно, переработка тяжелых видов сырья затруднена в первую очередь из-за того, что присутствующие в тяжелых фракциях металлы необратимо отравляют катализаторы. Эта проблема может решаться предварительной деметаллизацией сырья, что увеличивает расходы на проведение процесса каталитического крекинга. В настоящее время изучается введение различных добавок в катализаторы каталитического крекинга, которые пассивируют ванадий и никель, тем самым обеспечивая нормальное протекание процесса с хорошими выходами целевых продуктов без отравления катализатора [12].

Огромный интерес в настоящее время представляет также введение наночастиц металлов в нефтяное сырье, что может позволить углубить переработку тяжелых углеводородов нефти на стадии атмосферной и вакуумной перегонки, в процессах крекинга, висбрекинга и замедленного коксования [13–15]. При этом наночастицы образуются из металлоорганических солей (например, из 2-этилгексаноата цинка или никеля) [16–17]. Устойчивость наночастиц, полученных в углеводородной среде при термическом воздействии, должна обеспечить возможность их дальнейшего использования при переработке тяжелых фракций нефти [18–19].

Рассматривая тенденции развития процесса каталитического крекинга, отметим, что аппаратное оформление значительно влияет на выход целевых продуктов и затраты на проведение процесса. Неоднократно исследовались возможности использова-

ния только теплообменника для нагрева, то есть проводились исследования по проведению процесса без предварительного нагрева в печи. Доказано, что при увеличении кратности циркуляции катализатора до показателя 7:1 необходимая температура в лифт-реакторе достигается не за счет предварительного достаточного подогрева сырья в печи, а за счет значительного количества тепла, вносимого катализатором после регенерации. То есть, увеличив кратность циркуляции катализатора от 5,5:1 до 7:1 и выстроив оптимальным образом остальные параметры, можно отказаться от печи, что снижает расходы на проведение процесса. При этом выход и качество получаемых продуктов практически не изменяются [20].

Для повышения эффективности процесса каталитического крекинга исследуются различные методы предварительной подготовки сырья. Одним из таких методов является гидродинамическая кавитация. Этот способ заключается в активации сырья за счет действия единичного импульса кавитации, осуществляемого в дезинтеграторе. Как показано, для активированного сырья выход ценных продуктов каталитического крекинга в лабораторных условиях заметно превышает выход этих продуктов при проведении процесса с необработанным сырьем. Так, выход бензина увеличился более чем на 4%, газа на 1%, легкого газойля на 1%, а содержание кокса снизилось почти на 1%. Достигнутый эффект связывают с изменением фракционного и углеводородного состава сырья при его активации [21].

По мере увеличения потребности в автомобильном бензине, необходимости увеличения отбора светлых нефтепродуктов от нефти и повышения качества моторных топлив, каталитический крекинг становится наиболее важным из процессов в нефтеперерабатывающей промышленности [22].

Таким образом, можно обобщить и отметить следующие тенденции развития процесса каталитического крекинга:

1. Разработка новых катализаторов, повышающих выход целевых продуктов и их качество, а также дающих возможность перерабатывать тяжелые виды сырья.

2. Модернизация установок и упрощение аппаратного оформления, которые помогут снизить затраты на проведение процесса. Сюда можно отнести создание систем с малым временем отделения продуктов и катализатора, снижение времени контакта сырья с катализатором, улучшение устройств ввода сырья, отказ от печи и использование только теплообменников для нагрева сырья.

3. Переход некоторых установок на целевое получение легкого газойля или ценных углеводородных газов.

4. Вовлечение альтернативных источников – растительных масел, отходов от производства биотоплив, а также переработка полимерных материалов.

5. Расширение сырьевой базы за счет переработки вакуумных газойлей с температурой конца кипения 550 °С и выше.

Несмотря на свою долгую историю, процесс каталитического крекинга продолжает активно развиваться и модернизироваться. Данный процесс будет оставаться одним из основных в химической технологии, так как значительную часть товарного бензина, пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций получают на установках каталитического крекинга. Процесс имеет огромную перспективу в направлении включения альтернативных видов сырья без значительных изменений в аппаратном оформлении. Более того, в настоящий момент планируется строительство нескольких новых установок на территории Российской Федерации, которые придут на смену изношенным установкам, построенным в 1950–1970-х гг.

*Работа выполнена при поддержке проекта № 15-13-00115 Российского научного фонда.*

### Список литературы

1. Международная информационная группа «Интерфакс» [Электронный ресурс]. – URL: <http://group.interfax.ru/txt.asp?rbr=1&id=6> (дата обращения: 18.11.17).
2. Хаджиев С.Н. Каталитический крекинг альтернативных видов сырья и их смесей с нефтяными фракциями на микросферических цеолитсодержащих катализаторах Сообщение 1 / С.Н. Хаджиев, И.М. Герзелиев, К.И. Деменьтьев // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53, № 6. – С. 403–407.
3. Российский медиахолдинг «РБК» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://marketing.rbc.ru/articles/6256/> (дата обращения: 18.11.17).
4. Солодова Н.Л., Тереньтева Н.А. Современное состояние и тенденции развития каталитического крекинга нефтяного сырья // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 1. – С. 141–147.
5. Капустин В.М., Герзелиев И.М., Арсланов Р.М., Седghi Рухи Б.Ф., Карменов А.Г. Оптимизация процесса каталитического крекинга вакуумного газойля с добавлением отходов полиэтилена высокого давления // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 9. – С. 48–51.
6. Доронин В.П., Потапенко О.В., Липин П.В., Сорокина Т.П., Булучевская Л.А. Каталитический крекинг растительных масел для получения высокооктанового бензина и сырья для нефтехимии // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52, № 6. – С. 422.
7. Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Деменьтьев К.И. Каталитический крекинг альтернативных видов сырья и их смесей с нефтяными фракциями на микросферических цеолитсодержащих катализаторах Сообщение 2 // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54, № 1. – С. 3.
8. Капустин В.М., Танашев С.Т., Досмуратов Д.Е. Исследование процесса каталитического крекинга тяжелых

- вакуумных дистиллятов // Мир нефтепродуктов. – 2015. – № 1. – С. 24–27.
9. Волкова Л.Д., Закарина Н.А., Акурпекова А.К. Крекинг утяжеленных вакуумных газойлей на цеолитсодержащих (НСеУ) пилларированных алюминием монтмориллонитовых и активированных каолиновых глинах // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54, № 1. – С. 38.
10. Максимов И.С., Левинбук М.И., Кузнецов С.Е., Тресак К.В., Крикоров А.В. Промышленный опыт эксплуатации установки каталитического крекинга ОАО «Газпромнефть-МНПЗ» при снижении соотношения катализатор/сырье и уменьшении содержания оксидов редкоземельных металлов в катализаторах // Мир нефтепродуктов. – 2012. – № 5. – С. 13–18.
11. Головки А.К., Копытов М.А., Шаронова О.М., Кирик Н.П., Анщиц А.Г. Крекинг тяжелого нефтяного сырья с использованием каталитических добавок на основе ферросфер энергетических зол // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. – 2015. – Т. 15, № 4. – С. 65–72.
12. Melissa Clough, Jacqueline C. Pope, Lynne Tan Xin Lin, Vasileios Komvokis, Shuyang S. Pan, Bilge Yilmaz. Nanoporous materials forge a path forward to enable sustainable growth: Technology advancements in fluid catalytic cracking // Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – vol. 254.
13. Ilyina M.G., Khamitov E.M., Mustafin A.G., Galiakhmetov R.N., Mustafin I.A. Enhancing 4-propylheptane dissociation with Nickel nanocluster based on molecular dynamics simulations // Journal of molecular graphics and modelling. – 2017. – vol. 72. – P. 106–111.
14. Мустафин И.А., Боков Л.Е., Галиахметов Р.Н., Судакова О.М., Ганцев А.В. Образование ультрадисперсной суспензии никеля и цинка в промышленном вакуумном газойле // Башкирский химический журнал. – 2017. – Т. 24, № 1. – С. 82–87.
15. Мустафин И.А., Судакова О.М., Галиахметов Р.Н., Ахметов А.Ф., Мустафин А.Г. Рентгенофазные исследования остатков нефтепродуктов после термокаталитической деструкции в присутствии 2-этигексаноатов цинка и никеля // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2016. – № 12. – С. 18–23.
16. Galiakhmetov R.N., Mustafin I.A., Sudakova O.M., Akhmetov A.F., Mustafin A.G. Thermogravimetric Studies of vacuum gas oil // International journal of applied engineering research. – 2016. – vol. 11, no 23. – P. 11184–11188.
17. Sudakova O.M., Mustafin A.G., Akhmetov A.F., Mustafin I.A., Rakhimov M.N. Catalytic processes in heavy hydrocarbons in the presence of ultradispersed nickel suspension // International journal of applied engineering research. – 2016. – vol. 12, no 4. – P. 653–659.
18. Galiakhmetov R.N., Sudakova O.M., Mustafin A.G., Akhmetov A.F., Mustafin I.A. Ultradispersed nickel suspension formation in heavy petroleum hydrocarbons in the process of heat treatment // International journal of applied engineering research. – 2015. – vol. 10, no 21. – P. 41864–41866.
19. Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ – новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51, № 1. – С. 3–16.
20. Юсиф-Заде А.А., Дадаева Г.Ч., Ахундов Э.А. Изучение влияния некоторых технологических параметров на процесс каталитического крекинга // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – № 3. – С. 18–20.
21. Иванов С.В., Воробьев С.И., Торховский В.Н., Герзелиев И.М. Применение гидродинамической кавитации для повышения эффективности каталитического крекинга вакуумного газойля // Вестник МИТХТ. – 2013. – Т. 8, № 3. – С. 67–69.
22. Шарипов Р.А., Сидоров Г.М., Зиннатуллин Р.Р., Дмитриев Ю.К. Роль процесса каталитического крекинга в производстве высокооктановых автомобильных бензинов // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1; URL: <http://www.science-education.ru/121-18061> (дата обращения: 10.11.2017).