

УДК 66.011

**А.Ж. Қойшыбаева, Н.Х. Халдаров\*, А.Е. Килибаева, Н.Н. Халдаров**

магистрант, ЮКУ им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан  
к.х.н., профессор, ЮКУ им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан  
преподаватель, ЮКУ им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан  
магистр, ЮКУ им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

\*Автор для корреспонденции: haldarovnartai@mail.ru

## ПОВЫШЕНИЕ ВЫХОДА ОСНОВНЫХ ПРОДУКТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

### Аннотация

Сегодня на нефтеперерабатывающих заводах страны реализуется задача по повышению глубины переработки сырья и качества выпускаемых нефтепродуктов. Качества выпускаемых светлых нефтепродуктов нефтеперерабатывающих заводов будут соответствовать европейским стандартам. При этом одним из прогрессирующих деструктивных каталитических процессов нефтеперерабатывающих заводов является каталитический крекинг с максимальным получением бензина. В то же время необходимо поднимать эффективность каталитических процессов в части повышения выхода бензина установки каталитического крекинга.

Целью работы является получение высокооктанового бензина и установление технологического режима установки каталитического крекинга, учитывая структурно-группового состава превращаемого вакуумного дистиллята.

Результаты научной разработки могут быть применены для улучшения эффективности процесса крекинга, а именно предсказания максимального выхода моторных топлив в технологии терموкаталитического процесса, а также обеспечения нормальной работы реактора каталитического крекинга для получения высокооктанового автобензина.

**Ключевые слова:** Крекинг, реактор, катализатор, регенерация, катализат, технология, установка.

Цеолитные катализаторы каталитического крекинга представляет внешне микро-мезопористую структуру, состоящую из алюмосиликата ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и активного компонента - цеолита. В процессе, химические превращения сырья - вакуумного газойля происходят по карбений-ионному механизму с помощью хемосорбции углеводородов на поверхность гетерогенного катализатора. Каждый индивидуальный акт хемосорбции происходит обменом протонов ( $\text{H}^+$ ) между гетерогенным катализатором и сырьем установки. Однако  $\text{H}^+$  способны отщепляться из  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  или из цеолита без значительной разницы. Хемосорбция может произойти с отрыва  $\text{H}^+$  на одних активных центрах и завершаться с возвратом  $\text{H}^+$  на другие активные центры каталитической системы. Поэтому в терموкаталитическом процессе может происходить перемещение, миграция хемосорбированных молекул по поверхности каталитической системы. Крекинг углеводородов может происходить с помощью точечной или мультиплетной хемосорбции[1,2].

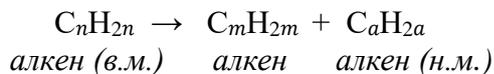
Химические превращения углеводородов протекают главным образом по ионно-цепному механизму. Ионно-цепной механизм терموкаталитических реакции можно представлять в следующей последовательности:

1. Каталитические реакции крекинга и распада (по C–C-связи) высокомолекулярных (в.м.) углеводородов основного сырья с образованием низкомолекулярных (н.м.) углеводородов в порах алюмосиликата и цеолита типа Y:

а) крекинг предельных углеводородов (алканов):



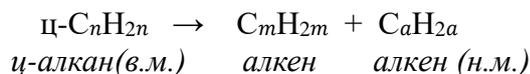
алкан (в.м.)    алкен    алкан (н.м.)  
б) крекинг предельных углеводородов (алкенов):



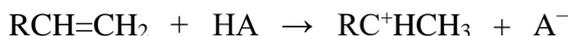
в) деалкилирование ароматических углеводородов (алкил-аренов):



г) при разрушении нафтеновых углеводородов (циклоалканов):



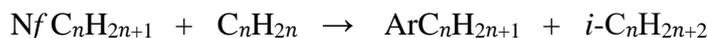
2. Каталитические вторичные бимолекулярные превращения углеводородов (в порах ZSM-5) с присутствием карбений-ионов, образующихся в основном присоединением  $H^+$  к алкену:



а) распад низкомолекулярных парафиновых углеводородов:



б) перераспределение водорода( $H_2$ ):



Различие по химической активности образующихся карбокатионов - определяет возможные направления химических превращений и масштаб участия их в последующих реакциях. Стабильность карбокатионов увеличивается в ряду:



При каталитическом крекинге высокий выход разветвленных изоалканов, в основном изобутан, обладает самой большой устойчивостью третичного карбокатиона [3-5].

Реакции развития цепи входят наиболее свойственные реакции карбокатионов: распад C-C, перенос гидрид-иона (H-перенос), изомеризация предельных, циклизация предельных, деалкилирование алкилароматических, алкилирование ароматических, полимеризация непредельных, поликонденсация и др.

Обрыв цепи превращений карбокатионов осуществляется возвратом  $H^+$  к поверхности каталитической системы или отнятием электрона от центров кислоты Льюиса.

Образование низкокипящих фракций и углеводородных газов  $C_3$ - $C_4$  в процессе каталитического крекинга осуществляется преимущественно из-за ключевых целевых реакций - распада C-C связи карбокатиона. Для данной реакции применимы нижеследующие правила:

а) C-C связь легче разрывается, если располагаться в  $\beta$ -положении касательно атома

углерода, несущего заряд (правило -  $\beta$ -распада);

б) этиленовых углеводородов с двойной связью у первого атома углерода;

в)  $\beta$ -распад С-С карбокатионов с образованием этиленовых углеводородов с меньшей длиной цепи;

Продукт начального  $\beta$ -распада С-С – карбокатион может вновь крекироваться до образования более устойчивых карбений-ионов или углеводородов (после присоединения электрона).

г) наиболее подходящим для алкиленов или алкилцикланов значителен деалкилирование (распад С-С) алкил-ареновых связей:

Повышение качества товарных нефтепродуктов процесса зависит изомеризацией карбокатионов, еще одной значимой целевой реакцией подобно с распадом.

Присутствие большого объема углеводородов изостроения в нефтепродуктах крекинга вызвано тем, что в основном изомеризация, в связи с преимущественной скоростью реакции по отношению к реакцией крекинга, вышеназванный  $\beta$  распаду.

При поддержке карбокатионов обратимые реакции дециклизации карбоциклических и циклизации непредельных проходить через диеновый синтез.

Шестичленные нафтеновые углеводороды в процессе крекинга менее стабильный чем пятичленные нафтеновые углеводороды. В связи с этим шестичленные нафтеновые углеводороды могут подвергаться к реакции дегидрированию путем переноса гидрид-иона с образованием ароматических углеводородов.

В карбокатионе боковые цепи могут подвергаться разветвлению и распаду С-С связи. Моноциклические карбений-ионы менее превращается в ароматические углеводороды чем бициклические.

По ионному механизму проходить две различные крекингу реакции - полимеризация непредельных и алкилирование ароматических углеводородов, которые превосходить над крекингом при  $t = 400^\circ\text{C}$ , а при повышенных  $t^\circ\text{C}$  равновесие изменяется в сторону деполимеризации непредельных и деалкилирования алкилароматических углеводородов.

Характерной для каталитического крекинга реакцией также служит реакция конденсации ароматических углеводородов с образованием высокомолекулярных углеводородов. При этом ароматический карбокатион последовательно входит в реакции присоединения к аренов и переноса гидрид-иона.

При осуществлении различных реакций углеводородов на кислотных каталитических системах формируются коксогенные строение, которые недесорбируется с поверхности твердого катализатора. Коксогенный материал включает атомное отношение  $\text{H}_2$  к С от 0,3 до 1,0 и спектроскопические данные, аналогичные таковым для полициклических аренов[6,7].

### Список литературы

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Санкт - Петербург: Недра, 2013, 541 с.
2. Капустин В. М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти. М.: Химия, 2013, 496 с.
3. Халдаров Н.Х. Мұнай мен газды термокаталитикалық өндеу процесінің технологиясының теориялық негіздері. Оқу құралы. Шымкент.: Әлем, 2014.-103 б.
4. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. - Санкт-Петербург: Издательство Лань, 2014. - 896 с.
5. Арутюнов В. С., Голубева И. А., Елисеев О.Л., Жагфаров Ф. Г. Технология переработки углеводородных газов. - Москва: Издательство Юрайт, 2021.-723 с.

6. Hussain, A. I., Palani A., Aitani A. M., Al-Khattaf S. Catalytic cracking of vacuum gasoil over –SVR, ITH, and MFI zeolites as FCC catalyst additives. Fuel Processing Technology. - 2017. - Vol.161. - P. 23-32.
7. Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Капустин В. М., Кадиев Х.М., Дементьев К.И., Пахманова О.А. Каталитический крекинг в составе современных комплексов глубокой переработки нефти // Нефтехимия. - 2011. -Т. 51. - № 1. - С. 33 - 39.

### References

1. Ahmetov S.A. Tehnologija glubokoj pererabotki nefti i gaza. Sankt - Peterburg: Nedra, 2013, 541 s.
2. Kapustin V. M., Rudin M.G. Himija i tehnologija pererabotki nefti. M.: Himija, 2013, 496 s.
3. Haldarov N.H. Мұнай мен газды термокаталитикалық өңдеу процесінің технологиясы-ның теориялық негіздері. Оқу құралы. Shymkent.: Әлем, 2014.-103 б.
4. Potehin V.M., Potehin V.V. Osnovy teorii himicheskikh processov tehnologii organicheskikh veshhestv i neftepererabotki. - Sankt-Peterburg: Izdatel'stvo Lan', 2014. -896 с.
5. Arutjunov V. S., Golubeva I. A., Eliseev O.L., Zhagfarov F. G. Tehnologija pererabotki uglevodorodnyh gazov. - Moskva: Izdatel'stvo Jurajt, 2021.-723 s.
6. Hussain, A. I., Palani A., Aitani A. M., Al-Khattaf S. Catalytic cracking of vacuum gasoil over –SVR, ITH, and MFI zeolites as FCC catalyst additives. Fuel Processing Technology. - 2017. - Vol.161. - P. 23-32.
7. Hadzhiev S.N., Gerzeliev I.M., Kapustin V. M., Kadiev H.M., Dement'ev K.I., Pahmanova O.A. Kataliticheskij kreking v sostave sovremennyh kompleksov glubokoj pererabotki nefti // Neftehimija. - 2011. -Т. 51. - № 1. - С. 33 - 39.

**А.Ж. Қойшыбаева, Н.Х. Халдаров\*, А. Е. Килибаева, Н. Н. Халдаров**

магистрант, М. Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан  
х.ғ.к., профессор, М. Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан  
оқытушы, М. Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан  
магистр, М. Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан

\*Корреспондент авторы: haldarovnartai@mail.ru

## КАТАЛИТИКАЛЫҚ КРЕКИНГТІҢ НЕГІЗГІ ӨНІМДЕРІНІҢ ӨНІМДІЛІГІН АРТТЫРУ

### Түйін

Қазіргі кезде еліміздің мұнай өңдеу зауыттарында шикізатты өңдеу тереңдігін және шығарылатын мұнай өнімдерінің сапасын арттыру міндеті іске асырылуда. Мұнай өңдеу зауыттарының шығарылатын жеңіл мұнай өнімдерінің сапасы еуропалық стандарттарға сәйкес келеді. Бұл ретте мұнай өңдеу зауыттарының үдемелі деструктивті каталикалық процестерінің бірі бензинді көп мөлшерде өндіретін каталикалық крекинг болып табылады. Сонымен каталикалық процестерінің тиімділігін арттырумен қатар каталикалық крекинг қондырғысының мақсатты өнімі бензиннің шығымдылығын арттыру қажет.

Жұмыстың мақсаты - жоғары октанды бензин алу және өңделетін вакуумдық дистилляттың құрылымдық - топтық құрамын ескере отырып, каталикалық крекинг қондырғысының технологиялық режимін белгілеу.

Ғылыми әзірлеменің нәтижелерін крекинг процесінің тиімділігін жақсарту үшін қолдануға болады, атап айтқанда термокаталикалық процесс технологиясындағы мотор отындарының максималды шығымдылығын болжау, сондай-ақ жоғары октанды автобензин алу үшін каталикалық крекинг реакторының қалыпты жұмысын қамтамасыз ету.

**Кілттік сөздер:** Крекинг, реактор, катализатор, регенерация, катализат, технология, орнату.

**A.Zh. Koishybayeva, N.H. Khaldarov\*, A.E. Kilibayeva, N.N. Khaldarov**

Master's student, M. Auezov University of Law, Shymkent, Kazakhstan

PhD, Professor, M. Auezov University of Law, Shymkent, Kazakhstan

lecturer, M. Auezov University of Law, Shymkent, Kazakhstan

Master's degree, YU M. Auezov, Shymkent, Kazakhstan

\*Corresponding author's email: haldarovnartai@mail.ru

## **INCREASING THE YIELD OF THE MAIN PRODUCTS OF CATALYTIC CRACKING**

### **Abstract**

Today, the country's refineries are implementing the task of increasing the depth of processing of raw materials and the quality of petroleum products produced. The quality of the light oil products produced by the refineries will meet European standards. At the same time, one of the progressive destructive catalytic processes of oil refineries is catalytic cracking with maximum production of gasoline. At the same time, it is necessary to increase the efficiency of catalytic processes in terms of increasing the gasoline yield of the catalytic cracking unit.

The aim of the work is to obtain high-octane gasoline and establish the technological regime of the catalytic cracking unit, taking into account the structural and group composition of the vacuum distillate being converted.

The results of the scientific development can be applied to improve the efficiency of the cracking process, namely, to predict the maximum yield of motor fuels in the technology of the thermocatalytic process, as well as to ensure the normal operation of the catalytic cracking reactor for the production of high-octane gasoline.

**Keywords:** Cracking, reactor, catalyst, regeneration, catalysate, technology, installation.