

## CORELARE: MATERIE PRIMĂ, CATALIZATORI, PRODUSE DE REAȚIE ÎN PROCESUL DE CRACARE CATALITICĂ

### CUPRINS

Rezumat/ Abstract.....	3
Lista de figuri.....	3
Lista de tabele.....	3
<b>Cap.1. INTRODUCERE.....</b>	<b>1</b>
<b>Cap.2. PROCESUL DE CRACARE CATALITICĂ ÎN STRAT FLUIDIZAT (FCC)3</b>	<b>3</b>
2.1. Prezentarea procesului de cracare catalitică.....	3
2.2. Catalizatori de cracare catalitică .....	11
2.3. Metode de determinare a centrilor acizi .....	17
2.4. Modele cinetice .....	23
2.5. Îmbunătățiri tehnologice ale instalației de cracare catalitică.....	28
<b>Cap.3. STUDIUL EXPERIMENTAL.....</b>	<b>31</b>
3.1. Caracterizarea catalizatorilor de cracare catalitică.....	32
3.2. Simularea instalației industriale cracare catalitică .....	70
3.2.1. <i>Descrierea modelului FCC din HYSYS</i> .....	70
3.2.2. <i>Parametrii de acordare ai modelului</i> .....	79
3.2.3. <i>Verificarea modelului adaptat la instalația industrială</i> .....	90
3.3. Strategii potențiale de îmbunătățire a performanțelor instalației.....	94
<b>Cap.4. SIMULAREA FUNCȚIONĂRII INSTALAȚIEI FCC.....</b>	<b>95</b>
4.1. Studiul posibilității de îmbunătățire a performanțelor instalației prin lărgirea bazei de materii prime.....	95
4.2. Studiul îmbunătățirii performanțelor instalației prin adaosul de ZSM-5...115	115
4.3. Studiul îmbunătățirii performanțelor instalației prin adăugarea celei de a doua trepte de regenerare .....	121
<b>Cap.5. CONCLUZII.....</b>	<b>138</b>
BIBLIOGRAFIE.....	143
ANEXE.....	151

## REZUMAT

Procesul de cracare catalitică este utilizat pentru convertirea fracțiunilor petroliere grele (de tip distilat de vid și rezidii) în benzină cu cifră octanică mare și gaze C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> folosite în petrochimie și în fabricarea componentelor octanici prin alchilare, polimerizare sau eterificare.

În ultimii ani a apărut necesitatea prelucrării prin cracare catalitică a unor materii prime din ce în ce mai grele, ceea ce poate conduce la dezactivarea foarte rapidă a catalizatorului.

Pentru a veni în întâmpinarea noilor cerințe de prelucrare a materiilor prime reziduale, în lucrarea de față am studiat efectele pe care le are introducerea păcurii în alimentarea instalației de cracare catalitică asupra randamentelor principalelor produse de reacție.

Pentru aceasta am simulat funcționarea unei instalații reale de cracare catalitică, în funcțiune la această dată în Ploiești. Au fost culese date din instalație iar parametrii cinetici ai modelului Aspen HYSYS utilizat în simulare au fost ajustați pentru ca modelul să furnizeze randamente ale produselor de reacție cât mai aproape de cele obținute industrial.

Rezultatele simulărilor, corelate cu cele obținute în instalația micropilot de testare a catalizatorilor, au arătat necesitatea modificării instalației de cracare catalitică în scopul prelucrării unei cantități mai mari de păcură și al obținerii unor randamente superioare de benzină, cu un conținut mai redus de sulf și cifră octanică mai mare.

Regenerarea avansată a catalizatorului determină scăderea olefinicității, creșterea cantității și calității benzinei obținute prin cracare catalitică.

Utilizarea în procesul de cracare catalitică a unui catalizator cu un conținut mai redus de cocs conduce la scăderea reacțiilor de transfer de hidrogen care se reflectă în: creșterea conversiei cu 2,52 %, creșterea randamentului de benzină cu 2,19 %, creșterea cifrei octanice a benzinei de la 90,78 la 91,01, creșterea producției de LPG cu 3,67 %, randamentul de propenă crește cu 1,60 %, creșterea randamentului de olefine C<sub>4</sub> cu 2,68 %, scăderea randamentului de cocs cu 4,87 %.

Cracarea reziduurilor se poate realiza mai eficient dacă se utilizează o instalație de cracare catalitică care are în componență două regeneratoare. În acest scop a fost dezvoltat modelul regenerării catalizatorului în două trepte.

Adăugarea unei trepte suplimentare de regenerare permite păstrarea activității catalizatorului o perioadă mai lungă prin evitarea dezactivării hidrotermice a acestuia.

Având la bază testările efectuate pe catalizatorii de cracare industriali, precum și modelul construit pentru a reda cât mai fidel randamentele de produse rezultate dintr-o instalație reală, ne propunem îmbunătățirea performanțelor instalației de cracare catalitică în strat fluidizat utilizând

următoarele strategii: lărgirea bazei de materii prime; adaosul de aditiv ZSM-5; adăugarea celei de a doua trepte de regenerare a catalizatorului uzat.

S-a urmărit variația randamentelor câtorva produși de reacție semnificativi pentru cracarea catalitică la modificarea compoziției materiei prime. Au fost testate cu ajutorul modelului de simulare mai multe tipuri de hidrocarburi aflate în proporții diferite (distilat de vid, motorină de cocsare, benzină de cocsare, păcură) și randamentele obținute au fost comparate cu cele obținute prin utilizarea amestecului uzual de alimentare din rafinărie (85 % gr DV + 15 % gr MC).

Randamente superioare benzină față de compoziția de bază se obțin pentru două compoziții ale materiei prime și anume (85 % gr DV + 10 % gr MC+5 % gr BC) și respectiv (85 % gr DV + 10 % MC + 4.55 % gr BC + 0,45 % P).

Dacă la amestecul utilizat în mod uzual în rafinărie se înlocuiește un procent de 0,5 % din MC cu păcură se poate obține o creștere a randamentului de propenă cu 0,76 %.

Scăderea randamentului de cocs se realizează dacă materia primă conține și benzină de cocsare. Astfel, pentru compoziția (85 % gr DV + 10 % gr MC+5 % gr BC), scăderea procentului de cocs pe catalizator este de 4,22 % față de compoziția uzuală.

Motorina de cocsare are un rol important în obținerea unui procent ridicat de LCO. Astfel, înlocuirea a 0,5 % gr MC cu păcură ar crește randamentul de LCO la 16,94 % gr.

Creșterea cantității de ZSM-5 adăugate catalizatorului în procesul de cracare catalitică determină o scădere a randamentelor de motorină, benzină și cocs, precum și creșterea randamentelor de butan, butenă, propan, propenă, a conversiei și a cifrei octanice a benzinei

Efectul adaosului de ZSM-5 este resimțit și în creșterea procentului de aromatice din benzina de cracare catalitică.

La simularea procesului de cracare catalitică cu 2 regeneratoare față de instalația cu un singur regenerat se pot observa creșteri ale randamentelor de propenă (4,07 %), butenă (8,91 %), benzină (6,92 %), reziduu (6,53 %), cocs (6,68 %), precum și creșterea cifrei octanice a benzinei (0,34 %). Scăderi au loc la randamentele de gaze ușoare (26,91 %), motorină (1,58 %), parafine (38,58 % pentru propan, 20,75 % pentru *n*-butan, 30,49 % pentru *i*-butan) și, poate cea mai importantă este reducerea cantității de sulf din benzină, și a cantității de azot (atât din benzină cât și din motorină), aceasta fiind practic eliminată în totalitate.

Temperatura optimă la care ar trebui să funcționeze instalația de cracare catalitică în strat fluidizat cu două trepte de regenerare ar fi de 530 °C.

**Cuvinte cheie:** cracare catalitică, Aspen HYSYS, ZSM-5, MAT, regenerare în două trepte.

**RELATING RAW MATERIALS, CATALYSTS, AND REACTION  
PRODUCTS IN  
THE CATALYTIC CRACKING PROCESS**

**TABLE OF CONTENTS**

Abstract.....	.....
List of Figures.....	.....
List of Tables.....	.....
List of abbreviations and acronyms.....	.....
<b>Cap.1. INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>Cap.2. FLUID CATALYTIC CRACKING PROCESS (FCC).....</b>	<b>3</b>
2.1. Description of fluid catalytic cracking process .....	3
2.2. Catalytic cracking catalysts .....	11
2.3. Methods for determining the acid centers of the catalyst.....	17
2.4. Kinetic models .....	23
2.5. Technological improvements of the catalytic cracking unit.....	28
<b>Cap.3. EXPERIMENTAL PROGRAM.....</b>	<b>31</b>
3.1. Characterization of catalytic cracking catalysts.....	32
3.2. Simulation of the catalytic cracking unit plant.....	70
3.2.1. <i>HYSYS FCC model description</i> .....	70
3.2.2. <i>Tuning model parameters</i> .....	79
3.2.3. Verification of the model adapted to the industrial plant .....	90
3.3. Potential strategies to improve system performance.....	94
<b>Cap.4. SIMULATION OF FCC UNIT OPERATING.....</b>	<b>95</b>
4.1. Study of the possibility to improve the system performance by increasing feedstock base .....	95
4.2. Study of the possibility to improve the system performance by ZSM-5 adding.....	115
4.3. Study of the possibility to improve the system performance by adding of a supplementary stage of regeneration .....	121
<b>Cap.5. CONCLUSIONS.....</b>	<b>138</b>
REFERENCES.....	143
ATTACHEMENTS.....	151

## ABSTRACT

The catalytic cracking process is used to convert heavy oil fractions (distillate vacuum and residues type) into high-octane gasoline and C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> gases used in petrochemistry and to manufacture octane components by alkylation, polymerization and etherification.

In the last years it was necessary to process heavier raw material through catalytic cracking which can lead to the fast deactivation of the catalyst.

To meet the new requirements for processing waste materials, in this paper we have researched the impact of the fuel oil as catalytic cracking feed on the main reaction products efficiency.

To this aim, we simulated the functioning of a real catalytic cracking plant in operation at this time in Ploiesti. Data were collected from the plant and Aspen HYSYS kinetic parameters of the model used in the simulation were adjusted so that the model should provide reaction products yields as close as possible to the industrially obtained ones.

The simulation results, correlated with those obtained in the catalyst micropilot activity test laboratory, showed the necessity of modifying the catalytic cracking plant in order to have a larger quantity of processed fuel and to obtain high gasoline yields, with low sulfur content and a higher octane number.

Advanced regeneration of the catalyst decreases olefins, increasing the quantity and quality of the gasoline produced by catalytic cracking.

Use of a lower catalyst coke in the catalytic cracking process leads to lower hydrogen transfer reactions which is reflected in: increasing the conversion of 2.52 %, increasing gasoline yield with 2.19 %, increasing the octane number of gasoline from 90.78 to 91.01, expanding LPG yield with 3.67 %, increasing the yield of propylene by 1.60 %, increasing the yield of C<sub>4</sub> olefins with 2.68 %, reducing the coke yield with 4, 87 %.

Waste cracking can be achieved more efficiently when using a catalytic cracking plant which includes two regenerators. To this aim, it was developed the model of two-stage catalyst regeneration.

The addition of a supplementary stage of regeneration allows the catalyst to preserve its activity constant for a longer period by preventing its hydrothermal deactivation.

Based on tests carried out on industrial cracking catalysts, and the model built to provide as accurately as possible the yields of products resulting from a real plant, we aim to improve fluidized catalytic cracking plant performance using the following strategy: widening the range of raw materials, the addition of ZSM-5 additive, and the initiation of the second stage of regeneration of the used catalyst.

It was researched the yield variation in the case of several reaction products significant for the catalytic cracking once the raw material composition was changed. Several types of hydrocarbons in different ratios (vacuum distillate, coking gas oil, coking gasoline, fuel oil) were tested using the simulation model and the yields obtained were compared with those resulting from the typical mixture used in the refinery (85% wt vacuum distillate + 15 % wt coking gas oil).

Higher yields of gasoline compared to the main composition are obtained for two compositions of the raw material, namely (85 % wt vacuum distillate + 10 % wt coking gas oil+5 % wt coking gasoline) and (85 % wt vacuum distillate + 10 % wt coking gas oil + 4.55 % wt coking gasoline + 0.45 % fuel oil) respectively.

If 0.5 % wt coking gas oil is replaced in the refinery mixture with 0.5 % wt fuel oil, we can get an increase in propylene yield of 0.76%.

Decreasing the coke yield is achieved if the raw material also contains coking gasoline. Thus, for a composition which consists of (85 % wt vacuum distillate + 10 % wt coking gas oil + 5 % wt coking gasoline), the decrease of coke ratio per catalyst is 4.22 % as compared to the usual composition.

Coking Diesel plays an important role in obtaining a high percentage of LCO. Thus, replacing 0.5 % wt coking gasoline with fuel oil would increase the LCO yield to 16.94 % wt.

The increase of ZSM-5 additive added to the catalyst in catalytic cracking process results in decreasing in the yield of diesel, gasoline and coke and increasing the yield of butane, butylene, propane, propylene, the conversion and the gasoline octane number.

The effect of ZSM-5 is also noticed in the increase of the aromatic percentage in the catalytic cracking gasoline.

The catalytic cracking process simulation with two regenerators compared to a single regenerator plant leads to the increase in propylene yield (with 4.07 %), butylene yield (with 8.91 %), gasoline yield (with 6.92 %), residue yield (with 6,53 %), coke yield (with 6.68 %), and also in gasoline octane number (with 0.34 %). Decreases occur in the case of light gases (with 26.91%), diesel (with 1.58%), paraffin (with 38.58 % for propane, 20.75 % for *n*-butane, and 30.49% for *i*-butane, respectively) and, perhaps the most important effect is the reduction of sulfur quantity in the gasoline, whereas the quantity of nitrogen (both gasoline and gas oil) is practically completely eliminated.

The optimum temperature at which the fluidized catalytic cracking plant with two-stage regeneration has to operate would be 530 °C.

**Keywords:** catalytic cracking, Aspen HYSYS, ZSM-5, MAT, two-stage catalyst regeneration.

## CORRÉLATION: MATIÈRE PREMIÈRE, CATALYSEURS, PRODUITS DE RÉACTION DANS LE PROCESSUS DE CRAQUAGE CATALYTIQUE

### TABLE DES MATIÈRES

Resumé.....	.....
Liste de figures.....	.....
Liste de tableaux.....	.....
Liste d'abréviation et d'acronymes.....	.....
<b>Cap.1. INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>Cap.2.LE PROCESSUS DE CRAQUAGE CATALITIQUE EN ENVELOPPE FLUIDISÉ (FCC)3</b>	
2.1. La présentation du processus de craquage catalytique.....	3
2.2. Les catalyseurs de craquage catalytique.....	11
2.3. Les méthodes de détermination des centres acides .....	17
2.4. Les modèles cinétiques .....	23
2.5. Les améliorations technologiques de l'installation de craquage catalitique.....	28
<b>Cap.3. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.....</b>	<b>31</b>
3.1. La caractérisation des catalyseurs de craquage catalytique .....	32
3.2. La simulation de l'installation industrielle de craquage catalytique.....	70
3.2.1. <i>La description du modèle FCC de HYSYS</i> .....	70
3.2.2. <i>Les paramètres du réglage du modèle</i> .....	79
3.2.3. <i>La vérification du modèle adapté à l'installation industrielle</i> .....	90
3.3. Les stratégies d'amélioration des performances de l'installation.....	94
<b>Cap.4. LA SIMULATION DU FONCTIONNEMENT DE L'INSTALLATION FCC.....</b>	<b>95</b>
4.1. L'étude des possibilités d'amélioration des performances de l'installation par l'élargissement de la base des matières premières.....	95
4.2. L'étude des possibilités d'amélioration des performances de l'installation par l'addition de ZSM-5.....	115
4.3. L'étude des possibilités d'amélioration des performances de l'installation par l'addition du deuxième seuil de régénération .....	121
<b>Cap.5. CONCLUSIONS.....</b>	<b>138</b>
BIBLIOGRAPHIE.....	143
ANNEXES.....	151

## RÉSUMÉ

Le processus de craquage catalytique est utilisé pour la conversion des fractions pétrolières lourdes (du type distillat de vide et des résidus) en essence à indice d'octane élevée et à gaz C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> utilisées dans la pétrochimie et dans la fabrication des composants octaniques par alkylation, polymérisation ou éthérification.

Pendant les dernières années la nécessité du traitement par craquage catalytique de certaines matières premières de plus en plus lourdes est apparue, ce qui peut conduire à la désactivation très rapide du catalyseur.

Pour faire face aux nouvelles demandes de traitement des matières premières résiduelles, nous nous sommes penchés, dans ce travail, sur les effets que l'introduction du mazout dans l'alimentation de l'installation de craquage catalytique a sur les rendement des produits principaux de réaction.

Pour cela nous avons simulé le fonctionnement d'une installation réelle de craquage catalytique, installation qui fonctionne actuellement à Ploiești. Des données de l'installation ont été ramassées et les paramètres cinétiques du modèle Aspen HYSYS utilisé dans la simulation ont été réglés pour que le modèle fournisse des rendements des produits de réaction aussi proches que possible des rendements obtenus du point de vue industriel.

Les résultats des simulations, par rapport à ceux obtenus dans l'installation micropilote pour le test des catalyseurs ont montré la nécessité de la modification de l'installation de craquage catalitique dans le but de l'usinage d'une grande quantité de mazout et de l'obtention de certains rendements supérieurs d'essence, avec un contenu plus réduit de soufre et à indice d'octane élevée.

La régénération avancée du catalyseur détermine la baisse du contenu d'huile et l'augmentation de la quantité et de la qualité de l'essence obtenue par craquage catalitique.

L'utilisation dans le processus de craquage catalitique d'un catalyseur avec un contenu plus réduit de coke conduit à la diminution des réactions de transfert de hydrogène qui se reflète dans: l'augmentation de 2,52 % de la conversion, l'augmentation de 2,19 % du rendement de l'essence, l'augmentation de l'indice octanique de l'essence de 90,78 à 91,01, l'augmentation de 3,67 % de la production de LPG, le rendement de propène augmente de 1,60 %, l'augmentation de 2,68 % du rendement d'oléfine C<sub>4</sub>, la diminution de 4,87 % du rendement de coke.

Le craquage des résidus peut se réaliser avec plus d'efficacité si on utilise une installation de craquage catalytique qui a dans sa composition deux régénérateurs. Dans ce but on a développé le modèle de la régénération du catalyseur à deux échelons .

L'ajout d'une étape supplémentaire de régénération permet de garder l'activité du catalyseur plus longtemps par le fait d'éviter la désactivation hydrothermique de celui-ci.

Ayant à la base les tests effectués sur des catalyseurs de craquage industriels, ainsi que le modèle construit pour rendre avec le plus de fidélité possible les rendements des produits résultés d'une installation réelle, nous nous proposons l'amélioration des performances de l'installation de craquage catalytique dans une couche fluidisée tout en utilisant les stratégies suivantes: l'élargissement de la base des matières premières; l'ajout d'additif ZSM-5; l'ajout de la deuxième étape de régénération du catalyseur usé.

Nous avons regardé la variation des rendements de quelques produits de réaction significatifs pour le craquage catalytique dans la modification de la composition de la matière première. Nous avons testé, à l'aide du modèle de simulation, plusieurs types de hydrocarbures qui se trouvent dans des proportions différentes (distillat de vide -DV, gas-oil de cokefaction -MC, essence de cokefaction-BC, mazout-P) et les rendements obtenus ont été comparés à ceux obtenus par l'utilisation du mélange usuel d'alimentation de la raffinerie (85 % gr DV + 15 % gr MC).

Les rendements supérieurs de l'essence par rapport à la composition de base sont obtenus pour deux compositions de la matière première, plus précisément (85 % gr DV + 10 % gr MC+5 % gr BC) et (85 % gr DV + 10 % gr MC+4.55 % gr BC +0,45 % gr P) respectivement.

Si le mélange utilisé d'habitude dans la raffinerie est remplacé par un pourcentage de 0,5 % du MC avec du mazout, on peut obtenir une augmentation du rendement de propène de 0,76 %.

La baisse du pourcentage de coke est réalisé si la matière première contient aussi de l'essence de cokefaction. De cette façon, pour la composition (85 % gr DV + 10 % gr MC+5 % gr BC) la baisse du pourcentage de coke par catalyseur est de 4,22 % par rapport à la composition usuelle.

Le gas-oil de cokefaction a un rôle important dans l'obtention d'un pourcentage de LCO. De cette manière, le remplacement de 0,5 % gr MC par du mazout augmenterait le rendement du LCO à 16,94 % gr.

L'augmentation de la quantité de ZSM-5 ajouté au catalyseur dans le processus de craquage catalytique détermine une baisse des rendements du gas-oil, de l'essence et du coke, ainsi que l'augmentation des rendements de butane, de butène, de propane de propène, de la conversion et de l'indice octanique de l'essence.

L'effet de l'addition du ZSM-5 est ressenti aussi dans l'augmentation du pourcentage d'aromatiques de l'essence de craquage catalytique.

À la simulation du processus de craquage catalytique avec deux régénérateurs par rapport à l'installation à un seul régénérateur on peut observer des augmentations des rendements de propène

(4,07 %), butène (8,91 %), essence(6,92 %), résidu (6,53 %), coke (6,68 %), ainsi que l'augmentation de l'indice octanique de l'essence (0,34 %). Des baisses ont lieu pour les rendements des gaz légers (26,91 %), du gas-oil (1,58 %), de la paraffine (38,58 % pour le propane, 20,75 % pour le *n*-butan, 30,49 % pour le *i*-butan) et, peut-être la plus importante, c'est la réduction de la quantité de soufre de l'essence et de la quantité d'azote (tant de l'essence que du gas-oil), cette dernière étant pratiquement éliminée en totalité.

La température optimale à laquelle l'installation de craquage catalitique en couche fluide à deux échelons de régénération devrait fonctionner serait de 530 °C.

**Mots-clés:** craquage catalytique, Aspen HYSYS, ZSM-5, MAT, la régénération du catalyseur à deux échelons.