

О. И. Хайрутдинов (магистрант), Г. М. Сидоров (д.т.н., проф.), Н. З. Исламгулова (студ.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РАСШИРЕНИЯ РЕСУРСОВ СЫРЬЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ЗА СЧЕТ ВОВЛЕЧЕНИЯ В ПРОЦЕСС ОСТАТОЧНЫХ ФРАКЦИЙ ТЯЖЕЛЫХ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

*Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1, e-mail: oleg220695@mail.ru*

O. I. Khairutdinov, G. M. Sidorov, N. Z. Islamgulova

RESEARCH OF THE POSSIBILITY OF THE EXPANSION OF THE RESOURCES OF CATALYTIC CRACKING FEEDSTOCK BY INVOLVING RESIDUAL FRACTIONS OF HEAVY GAS CONDENSATES IN THE PROCESS

*Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: oleg220695@mail.ru*

Исследована возможность расширения ресурсов сырья каталитического крекинга путем разбавления исходного вакуумного газойля остатком от перегонки газовых конденсатов, или же фракцией данного остатка, выкипающей в пределах 250–500 °С. Проанализировано влияние параметров проведения процесса на материальный баланс при использовании различных сырьевых смесей. Показано, что добавление газового конденсата целесообразно для расширения ресурсов сырья ввиду увеличения абсолютного выхода бензиновой фракции и более полного использования потенциала установки при рассматриваемых технологиях. Несмотря на это, для каждого из конкретных случаев необходим детальный предварительный анализ возможности гидроочистки газоконденсатного сырья и продуктов, а также их эксплуатационных и технических характеристик. Также было установлено, что крекинг легких углеводородов, содержащихся в газовых конденсатах, затруднен, вследствие чего желательно для дальнейшей переработки выделять из газового конденсата фракцию, близкую по температурам выкипания к вакуумному газойлю, во избежание непроизводительной загрузки установки, а также снижения выхода ценных углеводородных газов.

Ключевые слова: автомобильный бензин; газовые конденсаты; каталитический крекинг; тяжелые остатки; утилизация, экологические стандарты.

We explored the possibility of increasing the resources of the fluid catalytic cracking feedstock by diluting the initial vacuum gas oil with a residue from the distillation of gas condensates or by a fraction of this residue boiling within 250–500 °C. The influence of the process parameters on the material balance was studied and analyzed, using different raw mixtures. Studies have shown that the addition of gas condensate to increase resources due to an increase in the absolute yield from the gasoline fraction and a fuller use opportunities in the technologies under consideration. Despite this, for each of the specific cases, a detailed pre-analysis of the possibilities of hydrotreatment of gas condensate raw materials and products, as well as their operational and technical characteristics, is necessary. The study also found that the cracking of light hydrocarbons contained in gas condensates is difficult, as a result, for further processing, it is desirable to separate from gas condensate a fraction with boiling temperatures similar to vacuum gas oil, in order to avoid unproductive loading of the unit, as well as reducing the yield of valuable hydrocarbon gases.

Key words: automobile gasoline; catalytic cracking; ecological standards; gas condensates; heavy residues; utilization.

Дата поступления 29.01.19

В свете современной ситуации в области нефтепереработки и нефтедобычи возможность покрытия растущего спроса на нефтепродукты за счет увеличения объемов добываемой ежегодно нефти утратила свою актуальность, все более уступая экстенсивным вариантам развития, таким как:

- увеличение глубины переработки нефтяного сырья и химизации производства;
- поиск путей оптимизации качества производимых нефтепродуктов ради расширения сырьевых ресурсов и снижения их удельных расходов;
- поиск и разработка альтернативных видов моторных топлив.

Наиболее широко развивающимся в настоящее время является первое направление, идущее по пути разработки и внедрения усовершенствованных модификаций технологических схем и, в частности, технологий термokatалитических и гидрогенизационных процессов, позволяющих перерабатывать нефтяные остатки, повышая при этом глубину переработки нефти^{1, 2}. Решающую роль при этом играет процесс каталитического крекинга^{3, 4}. Подобному варианту развития в значительной степени препятствует ограниченность сырьевых ресурсов, что, в свою очередь, приводит к недогрузке нефтеперерабатывающих предприятий и отдельных их установок. В качестве альтернативных источников углеводородного сырья одним из перспективных направлений рассматривается использование газовых и газоконденсатных ресурсов, по запасам и добыче которых Россия занимает лидирующие позиции в мире.

На газоперерабатывающем предприятии ООО «Газпром добыча Астрахань» ежегодно образуется порядка 370 тыс. т в год остатка перегонки газового конденсата с началом кипения 320–350 °С. Данный остаток в дальнейшем не подвергается переработке, а глубина

переработки газового конденсата при этом составляет 86%. При планируемом увеличении мощностей по переработке стабильного газового конденсата до 3 млн т в год количество этого остатка увеличится до 450–480 тыс. т/год. Показатели качества данной остаточной фракции представлены в табл. 1⁵.

Значимой проблемой при использовании данного нефтепродукта в качестве компонента котельного топлива является повышенное содержание сероорганических соединений, что приводит к конфликту показателей качества с требованиями Технического регламента таможенного союза 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» а также международной конвенцией МАРПОЛ 73/78, накладывающими, в частности, ограничения в части допустимых сроков производства топлива судового с массовой долей серы не более 3.5% – до 31 декабря 2010 г., а с массовой долей серы не более 2.0% – до 31 декабря 2012 г. Прямая термokatалитическая переработка подобного сырья сопряжена со значительными трудностями в сфере подготовки сырья и поддержания активности каталитических композиций.

В данной работе нами была исследована возможность расширения ресурсов сырья для каталитического крекинга путем разбавления исходного вакуумного газойля остатком от перегонки газовых конденсатов. Для исследования был взят гидроочищенный вакуумный газойль, и его смеси как с остатком вакуумной перегонки газового конденсата, так и с фракцией того же остатка, выкипающей при температурах 250–500 °С. Характеристики используемых сырьевых смесей представлены в табл. 2.

Для имитации технологии 43-102 использовалась лабораторная установка для моделирования деструктивных процессов, представляю-

Таблица 1

Характеристика остатка перегонки газового конденсата астраханского месторождения

Параметр	ТУ 5210-060-05780913-98 Топливо газоконденсатное – мазут ГКТ Астраханского ГПЗ		Фактическое значение
	40 ГКТ	100ГКТ	
Кинематическая вязкость (80 °С), мм ² /с, не более	59.0	74.0	6,4
Содержание воды, % мас., не более	1.0	0.5	отсутствие
Механические примеси, % мас., не более	0.5	0.2	0.011
Содержание серы, % мас., не более	3.5	3.5	2.86
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	90	120	177
Температура застывания, °С, не выше	25	35	31
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие		
Содержание сероводорода, % мас.	не нормируется, определение обязательно		0.0014
Плотность при 15 °С, кг/м ³	не нормируется		931.6

щая собой трубчатый реактор, заполненный шариковым катализатором (в объеме 200 см³) и соразмерной насадкой, и помещенный в печь на протяжении всей длины. Также установка оборудована термопарой и системой автоматического контроля и регулирования температуры на выходе из реактора, системой принудительной подачи сырья с возможностью задания объемной скорости и патрубками для сбора жидких продуктов и отбора проб отходящих газов.

Для имитации технологии Г-43-107 использовалась лабораторная установка Линтел МАК-10, эксплуатирующая трубчатый реактор с секционным контролем температуры и заполненный микросферическим катализато-

ром. Также установка предусматривает контроль скорости подачи сырья, а также отбор жидких и газообразных продуктов в максимально полном объеме.

При проведении экспериментов по технологии, аналогичной технологии 43-102, использовался шариковый катализатор марки Цеокар-600 в равновесном состоянии со средней массовой долей остаточного кокса 0.3% мас. и насыпной плотностью 915 кг/м³. Для выбора оптимальных параметров с целью максимизации выхода бензиновой фракции, каждый из видов сырья перерабатывался при трех температурных режимах (460, 480, 500 °С) и различ-

Таблица 2

Показатели качества исследуемого сырья

Сырье	Параметр	Значение
Гидроочищенный вакуумный газойль (ГОВГ)	Плотность при 15 °С, кг/м ³	885.6
	Плотность при 20 °С, кг/м ³	882.2
	Содержание серы, % мас.	0.149
	Начало кипения, °С	237
	Конец кипения, °С	482
	До 350 °С выкипает, % об.	2
Гидроочищенный вакуумный газойль в смеси с остатком перегонки газового конденсата в массовом соотношении 4:1 (ГОВГ+ОГК)	Плотность при 15 °С, кг/м ³	893.7
	Плотность при 20 °С, кг/м ³	890.3
	Содержание серы, % мас.	0.798
	Начало кипения, °С	143
	Конец кипения, °С	650
	До 350 °С выкипает, % об.	7.5
Гидроочищенный вакуумный газойль в смеси с фракцией 250–500 °С остатка перегонки газового конденсата в массовом соотношении 4:1 (ГОВГ+25ОГК)	Плотность при 15 °С, кг/м ³	895.2
	Плотность при 20 °С, кг/м ³	891.8
	Содержание серы, % мас.	0.89
	Начало кипения, °С	237
	Конец кипения, °С	507
	До 350 °С выкипает, % об.	2.2

Таблица 3

Результаты исследований по технологии 43-102

Т, °С	Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	Выход продуктов, % мас.					
		Углеводородный газ	Сухой газ	Бензиновая фракция (н.к.-205 °С)	Легкий газойль (205-350 °С)	Тяжелый газойль (350 °С+)	Кокс, потери
ГОВГ							
460	1.5	11.94	2.22	35.31	28.21	18.12	6.42
	3	11.07	1.39	34.95	27.58	20.11	6.29
480	3	16.26	2.04	43.3	24.04	10.45	5.95
500	3	19.26	3.1	41.9	21.86	10.79	6.19
ГОВГ+ОГК							
460	1.5	12.75	2.52	32.72	29.31	18.58	6.64
	3	12.8	1.71	39.54	26.64	14.91	6.11
480	1.5	14.7	3.07	36.38	27.56	15.15	6.21
500	1.5	19.87	5.05	30.94	27.85	14.74	6.6
ГОВГ+25ОГК							
460	1.5	11.85	2.04	32.12	27.01	22.68	6.35
	3	12.04	1.54	32.94	27.99	20.39	6.64
	1.5*	13.2	2.28	38.33	25.03	16.93	6.51
	3*	8.58	1.33	20.85	28.36	36.12	6.08
480	1.5	17	2.13	34.05	25.44	16.96	6.56
	3	15.6	2.47	40.17	21.89	15.76	6.57
500	1.5	22.92	6.07	30.19	25.46	14.66	6.78
	3	19.8	3.73	37.59	20.15	15.68	6.79

* – При использовании объемной скорости 1.5 ч⁻¹ длительность эксперимента, как правило, составляла 25 мин, а при 3 ч⁻¹ – 6 мин. В отмеченных же случаях длительность эксперимента вне зависимости от объемной скорости составляет 12 мин.

ных объемных скоростях подачи сырья. Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 3.

Как видно из представленных данных, выход бензиновых фракций в каждом из случаев проходит через максимум в районе точки 480 °С. Ввиду большого времени контакта на шариковом катализаторе при приближении температуры к 500 °С резко возрастает выход газа, в том числе и сухого газа, что указывает на растущую долю деструктивных реакций, протекающих по радикальному механизму, а не по каталитическому. Вместе с тем количество тяжелого газойля (непревратившегося сырья) после достижения 480 °С изменяется значительно слабее, выходя на условно постоянную величину во всех рассматриваемых случаях, что позволяет определить оптимальную температуру в районе 480 °С.

При объемной скорости 1.5 ч⁻¹ суммарное количество сырья, проходящее через катализатор (объем катализатора постоянен во всех экспериментах и равен 100 мл), выше, чем при 3 ч⁻¹ ввиду того, что процесс идет более чем в четыре раза дольше. Как следствие, катализатор дезактивируется сильнее при низкой скорости подачи сырья вкупе с более сильным крекингом бензина при повышении температуры и выход бензиновой фракции снижается, в то время, как выход углеводородного газа, наоборот, растет. Подобное предположение также подкрепляется тем, что при одинаковом времени контакта (12 мин) выход бензина существенно выше при объемной скорости подачи сырья 1.5 ч⁻¹.

При добавлении к ГОВГ газового конденсата снижается процентный выход бензина, при этом для необработанной исходной фракции, содержащей больше легких углеводородов, это падение слабее. Однако подобная тенденция связана с изначальным наличием в сырье легких углеводородов и, следовательно, подобный рост не является показателем в пользу самого процесса. Кроме того, разница в выходах бензина проходит через максимум в пользу необработанной фракции, а разница в выходах газов растет в пользу сырья с добавлением фракции 250–500 °С (показано на рис. 1), что связано с крекингом бензинов до газов.

Следовательно, легкие углеводороды, изначально содержащиеся в газовом конденсате, крекируются труднее, чем углеводороды, образующиеся при деструкции тяжелых фракций.

Несмотря на то, что процентный выход бензина при добавлении газоконденсатного сырья падает, абсолютный выход может вести

себя совершенно иначе за счет увеличения количества сырья. Для проверки этого момента примем, что исходно загрузка установки была 80 условных массовых единиц. Поскольку газоконденсатный остаток добавляется в массовом соотношении 1:4, общая масса смешанного сырья составит 100 условных массовых единиц. В таком случае, домножая условную массу сырья на выход бензиновой фракции, получаем его абсолютный выход в условных массовых единицах. Получившиеся зависимости представлены на рис. 2.

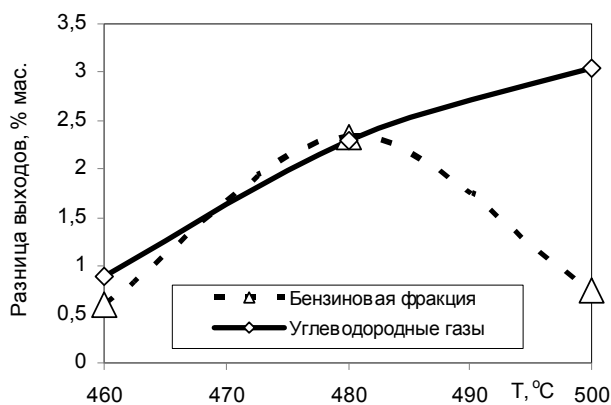


Рис. 1. Зависимость разницы в выходах бензина и углеводородных газов при добавлении в сырье исходной газоконденсатной фракции, и ее утяжеленной части, от температуры процесса

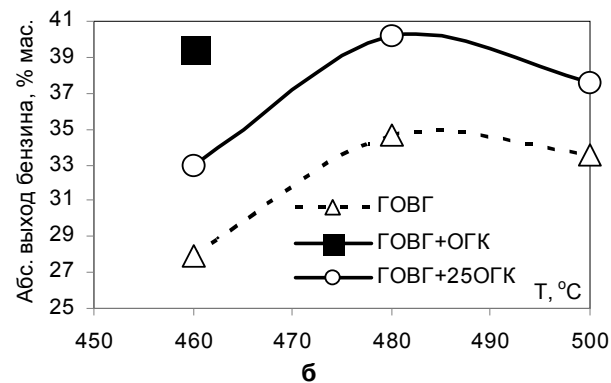
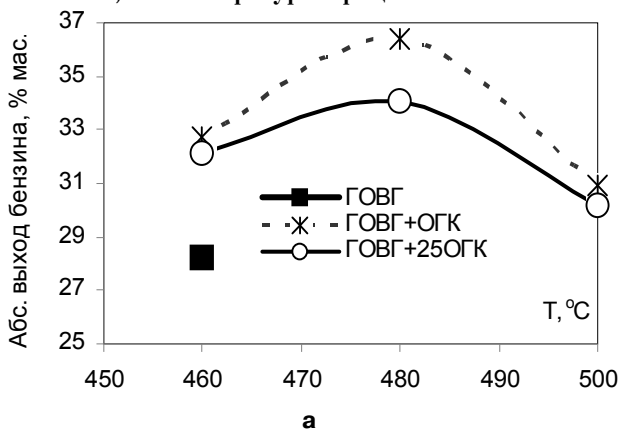


Рис. 2. Абсолютный выход бензина в зависимости от температуры при различном сырье, объемная скорость подачи сырья: а – 1.5 ч⁻¹; б – 3 ч⁻¹.

Как видно из представленных графиков, абсолютный выход бензиновой фракции растет при добавлении остатка газового конденсата в сырье. При этом выход при 3 ч⁻¹ выше, а также существенно возрастает выход при добавлении к сырью широкой газоконденсатной фракции, что тем не менее не является определяющим положительным показателем. Учитывая положительные тенденции, смешанное сырье подобного рода приемлемо, однако, для принятия окончательного решения необходимо более детальное исследование с учетом специфики предприятия, качества продуктов, их детального состава и прочих факторов ввиду того, что сырье изменяет свой групповой состав, а также существенно повышается содержание общей серы. Учитывая, что, как правило, в бензин каталитического крекинга переходит 1% общей серы из сырья, при крекинге чистого газойля серосодержание бензиновой фракции составит 150–200 ppm, а при крекинге смешанного сырья 800–900 ppm, что существенно повлияет на ее дальнейшую обработку и применение. Кроме того, исходя из представленных выше данных следует, что крекинг смешанного сырья протекает тяжелее, чем крекинг исходного газойля, что может приводить к повышению доли реакций уплотнения и более быстрой дезактивации катализатора.

Для исследования по технологии Г-43-107 применялось сырье, аналогичное исследованиям по технологии 43-102. Кроме того, был проведен крекинг гидроочищенного остатка газового кон-

денсата (ГООГК) и его гидроочищенной фракции 250–500 °С в чистом виде (25ГООГК).

При проведении экспериментов использовался микросферический цеолитсодержащий катализатор марки КМЦР с насыпной плотностью 887 кг/м³. Каждый из видов сырья исследовался при трех температурных режимах (460, 480, 500 °С) и различном количестве катализатора, при постоянном объеме пропускаемого через него сырья. Результаты проведенных режимов представлены в табл. 4.

В отличие от технологии 43-102, в данном случае выход бензиновой фракции не проходит через максимум в исследуемом интервале температур и после 480 °С при режиме с использованием навески катализатора 3 г не падает, а значительно растет одновременно с резким возрастанием выхода углеводородных газов, при резком падении количества газойлей, что указывает на усиление крекинга. Подобная тенденция справедлива, если увеличить навеску катализатора до 4 г. Учитывая, что выход сухого газа незначителен и показывает прирост не более 1% на интервале в 40 °С, можно полагать, что доля термических реакций незначительна даже при 500 °С и не оказывает существенного влияния на материальный баланс и качество продуктов.

Закономерности, справедливые для режима 43-102 сохраняются и при использовании технологии Г-43-107, а именно:

- при использовании широкой фракции газового конденсата выход бензиновой фрак-

Таблица 4

Результаты исследований по технологии Г-43-107

Т, °С	Масса катализатора (масса сырья*), г(г)	Выход продуктов, % масс.					
		Углеводородный газ	Сухой газ	Бензиновая фракция (н.к.-205 °С)	Легкий газойль (205-350 °С)	Тяжелый газойль (350 °С+)	Кокс, потери
1	2	3	4	5	6	7	8
ГОВГ							
480	4	11.41	0.75	46.02	23.39	7.01	12.17
500	4 (0.92)	19.81	1.8	45.25	21.18	8.23	5.54
ГОВГ+ОГК							
460	4	9.05	0.77	36.38	29.58	21.56	3.43
	3	9.72	0.55	34.2	34.07	19.44	2.6
480	4	13.01	1.16	38.68	29.14	14.53	4.64
	3	12.7	0.83	35.56	30.23	18.86	2.65
500	4	18.6	1.6	46.05	22.79	7.45	5.11
	3	15.98	0.94	40.33	26.57	12.12	5
	1.85	11.84	0.91	33.66	26.85	22.91	4.74
ГОВГ+25ОГК							
460	4	7.7	0.49	34.57	28.86	24.14	4.73
	3	6.54	0.55	29.93	33.26	26.71	3.56
480	4	12.73	0.95	37.2	28.37	16.92	4.78
	3	8.84	0.6	32.7	29.74	23.94	4.79
500	4	18.49	1.53	43.98	21.58	10.35	5.6
	3	15.76	1.32	40.64	26.96	12.06	4.58
ГООГК							
500	4	14.85	1.44	41.01	32.91	5.99	5.24
25ГООГК							
500	4	17.27	1.28	35.41	29.39	12.43	5.49

ции возрастает с увеличением температуры, но рост выхода углеводородных газов слабее, чем при использовании фракции 250–500 °С;

- увеличение кратности циркуляции катализатора повышает выход целевых продуктов и усиливает крекинг газойлевых фракций;

- добавление газового конденсата к сырью снижает процентный выход бензиновой фракции, но при этом повышает абсолютный выход (рис. 3).

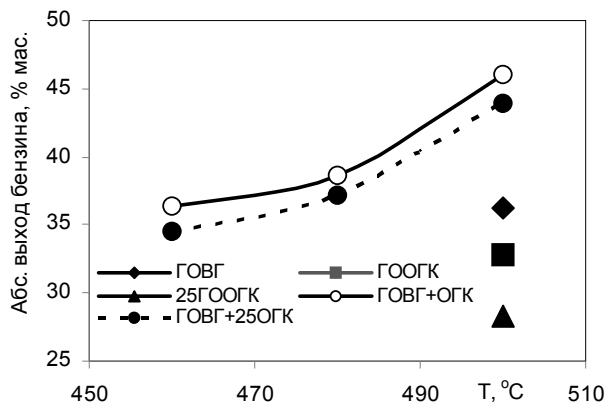


Рис. 3. Абсолютный выход бензина в зависимости от температуры при навеске катализатора 4 г и различном сырье

Литература

1. Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. Современное состояние и тенденции развития каталитического крекинга нефтяного сырья // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т.15, №1. – С.141-147.
2. Мустафин И.А., Сидоров Г.М., Станкевич К.Е., Байрам-Али Т.М., Салишев А.И., Муртазин Е.В., Ганцев А.В. Гидрокаталитические процессы переработки тяжелых нефтяных фракций с использованием перспективных наноразмерных катализаторов // Фундаментальные исследования. – 2018. – №7. – С.22-28.
3. 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.
4. Ершов Д.С., Хафизов А.Р., Мустафин И.А., Станкевич К.Е., Ганцев А.В., Сидоров Г.М. Современное состояние и тенденции развития процесса каталитического крекинга // Фундаментальные исследования. – 2017. – №12-2. – С.282-286.
5. Тараканов Г.В., Нурахмедова А.Ф., Попадин Н.В. О выборе рациональной технологии глубокой переработки газоконденсатного мазута // Вестник Астраханского государственного технического университета. – 2010. – №1(49). – С.37-42.

В чистом виде газовый конденсат дает меньший абсолютный выход бензиновой фракции, но в смеси с нефтяным вакуумным газойлем позволяет повысить производительность установки по целевому компоненту в связи с увеличением ресурса сырья.

Развитие подобных направлений позволит решить проблему утилизации остатков перегонки Астраханских газовых конденсатов и позволит более рационально использовать месторождения Камчатского края для нивелирования территориальных проблем обеспечения моторным топливом. Имеющиеся в настоящее время данные свидетельствуют о достаточных запасах и перспективности использования газового конденсата в качестве сырья для производства моторных топлив в последнем случае.

References

1. Solodova N.L., Terent'eva N.A. *Sovremennoe sostoyanie i tendentsii razvitiya kataliticheskogo krekinga nefryanogo syr'ya* [The current state and development trends of the catalytic cracking of oil feed]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan technological university], 2012, vol.15, no.1, pp.141-147.
2. Mustafin I.A., Sidorov G.M., Stankevich K.E., Bairam-Ali T.M., Salishev A.I., Murtazin E.V., Gantsev A.V. *Gidrokataliticheskie protsessy pererabotki tiazhelykh neftyanykh fraktsii s ispolzovaniem perspektivnykh nanorazmernykh katalizatorov* [Hydrocatalytic processes for processing heavy oil fractions using promising nanoscale catalysts]. *Fundamental'nye issledovaniya* [Fundamental research], 2018, no.7, pp. 22-28.
3. Sharipov R.A., Sidorov G.M., Zinnatullin R.R., Dmitriev Yu.K. *Rol' protsesssa kataliticheskogo krekinga v proizvodstve vysokooktanovykh avtomobil'nykh benzinov* [The role of catalytic cracking in the production of high-octane gasoline]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education], 2015, no.1.
4. Ershov D.S., Khafizov A.R., Mustafin I.A., Stankevich K.E., Gantsev A.V., Sidorov G.M. *Sovremennoe sostoyanie i tendentsii razvitiya protsesssa kataliticheskogo krekinga* [The current state and development trends of the catalytic cracking process]. *Fundamental'nye issledovaniya* [Fundamental research], 2017, no.12-2, pp. 282-286.
5. Tarakanov G.V., Nurakhmedova A.F., Popadin N.V. *O vybore ratsional'noi tekhnologii glubokoi pererabotki gazokondensatnogo mazuta* [On the choice of a rational technology for deep processing of gas condensate fuel oil]. *Vestnik of Astrakhan state technical university*, 2010, no.1(49), pp. 37-42.