

А. С. Тебеньков (магистрант), Г. Д. Мухаметова (магистрант), Р. Х. Рафикова (магистрант),
Р. З. Зайнуллин (асп.), О. Ю. Белоусова (к.т.н., доц.), Р. Ш. Япаев (к.т.н., доц.)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОСТАТОЧНОЙ ФРАКЦИИ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗОКОНДЕНСАТОВ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347) 2420712, e-mail: rustem_yapaev@mail.ru

A. S. Tebenkov, G. D. Mukhametova, R. Kh. Rafikova,
R. Z. Zainullin, O. Yu. Belousova, R. Sh. Yapaev

USE OF THE RESIDUAL FRACTION OF GAS-CONDENSATE PROCESSING AS A RAW MATERIAL OF THE CATALYTIC CRACKING PROCESS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347) 2420712, e-mail: rustem_yapaev@mail.ru

Рассмотрена возможность использования газоконденсатного остатка в качестве сырья процесса каталитического крекинга с получением максимального выхода бензиновой фракции. Проведен ряд экспериментов на лабораторной установке с использованием остаточной фракции переработки газоконденсатов в качестве сырья процесса. Исследование проводилось при температурах 482, 500 и 520 °С и изменении отношения катализатор:сырье от 1.5 до 3. Для проведения исследований использовался микросферический катализатор крекинга, предварительно стабилизированный на лабораторной установке паровой стабилизации катализатора. Проведен анализ полученных продуктов эксперимента, составлены материальные балансы. На основании результатов получены оптимальные параметры технологического режима процесса для данного сырья, исследованы закономерности изменения выходов каждой фракции.

Ключевые слова: активность катализатора; газовый конденсат; каталитические процессы; каталитический крекинг; микросферический катализатор; нефтепереработка; остаточная фракция; паровая стабилизация катализатора; светлые нефтепродукты; углеводородное сырье.

Газоконденсатные остатки отличаются от нефтяных значительно меньшим количеством асфальто-смолистых веществ, тяжелых металлов, однако они содержат большее количество твердых парафиновых углеводородов. Остатки газоконденсатного сырья, выкипающие при температуре выше 350 °С, нередко использу-

The possibility of using the gas condensate residue as a feedstock of the catalytic cracking process with obtaining the maximum yield of the gasoline fraction is considered. A number of experiments were performed on a laboratory installation using the residual fraction of gas condensate processing as the raw material of the process. The study was carried out at temperatures of 482, 500 and 520 °C and a change in the ratio of catalyst: raw materials from 1.5 to 3. A microsphere cracking catalyst was used to conduct the studies, previously stabilized in a laboratory vapor stabilization plant. The analysis of the products of each experiment was carried out, material balances were compiled. On the basis of the results, the optimal parameters of the process technological regime for the given raw material were obtained, the patterns of the yields of each fraction were studied.

Key words: catalyst activity; catalytic cracking; catalytic processes; gas condensate; hydrocarbon raw materials; light oil products; microspheroidal catalyst; oil refining; residual fraction; steam stabilization of the catalyst.

ются как малоценные товарные нефтепродукты. Представляется более целесообразным использовать такие остатки в качестве сырья процессов получения твердых алканов, компонентов дизельных топлив и высокооктановых бензинов, в частности, в процессе каталитического крекинга¹.

Процесс каталитического крекинга в настоящее время является одним из основных процес-

Дата поступления 20.04.18

сов современных и перспективных нефтеперерабатывающих заводов топливного профиля, предполагающих выработку больших количеств высокооктанового бензина из тяжелого сырья – атмосферного газойля, дистиллятов вакуумной перегонки и коксования, деасфальтизата.

Назначением процесса каталитического крекинга является производство высокооктанового бензина с максимально высоким выходом (до 50% и более), а также ценных сжиженных газов ². Экономическая эффективность проведения данного процесса определяется по выходу двух целевых продуктов: бензина и газа, количество и качество которых неразрывно связано с характеристиками сырья.

Остатки процессов переработки газовых конденсатов обладают низким показателем коксуемости и меньшим содержанием тяжелых металлов, неблагоприятных для процесса каталитического крекинга, что выгодно отличает их от остатков перегонки обычных нефтей. Важным преимуществом использования остатков от перегонки газовых конденсатов является схожесть их свойств с характеристиками вакуумных газойлей обычных нефтей, причем для их получения не требуется вакуумная перегонка ³.

Целью данной работы являлось исследование возможности использования газоконденсатного остатка в качестве сырья процесса каталитического крекинга с получением максимального выхода бензиновой фракции.

Материалы и методы исследования

В работе использовалась остаточная фракция газового конденсата с установки первичной перегонки АТ-1 Астраханского газоперерабатывающего завода, характеристика которой представлена в табл. 1.

Массовое содержание общей серы в сырье определялось на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе «Спектроскан S». Содержание металлов определено на рентгенофлуоресцентном спектрометре «Спектроскан Макс-G».

Групповой углеводородный состав, определенный на приборе «Градиент-М», представлен в табл. 2. Фракционный состав сырья представлен в табл. 3.

На основании анализа данных табл. 2 и 3 можно сделать вывод, что остаток переработки газового конденсата является хорошим сырьем процесса каталитического крекинга вследствие низкого содержания тяжелых металлов и высокого содержания парафиновых углеводородов, являющихся наиболее желательным сы-

рьем процесса. Фракция остатка «500 °С и выше» обладает также низкими коксуемостью (около 2%) и содержанием металлов в исходном остатке, что позволяет подвергать ее каталитическому крекингу целиком без предварительного разделения.

Таблица 1

Характеристика исследуемого сырья

Показатели	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м ³ (ОСТ 3900-85)	850.7
Температура застывания, °С (ГОСТ 20287-91)	+26
Массовое содержание серы общей, % (мг/кг)	0.0634 (634)
Содержание Ni, ppm	следы
Содержание V, ppm	следы
Содержание Pb, ppm	следы
Содержание Zn, ppm	следы
Содержание Mn, ppm	следы

Таблица 2

Групповой углеводородный состав сырья

Содержание углеводородов, % мас.	Характеристика остатка (удалена фракция до 180 °С)
Парафины и нафтеновые	79.4
Моноциклические ароматические	4.7
Бициклические ароматические	4.5
Полициклические ароматические	7.0
Смолы, % мас.	4.4

Таблица 3

Фракционный состав сырья

Выход, % мас.	Температура кипения, °С
Начало кипения	43
10	216
20	277
30	312
40	340
50	368
60	410
70	423
80	438
90	490
98	~570

Для проведения каталитического крекинга использовался микросферический катализатор «Октифайн 480П» производства Ишимбайского специализированного химического завода катализаторов, предназначенный для глубокого крекинга нефтяных фракций и содержащий цеолит Y в смешанной ионно-обменной форме и матрицу, состоящую из оксида алюминия, каолина и диоксида кремния (табл. 4).

Паровую стабилизацию катализатора проводили на установке, предназначенной для предварительной стабилизации катализатора в ат-

мосфере водяного пара по ASTM D 4463-96. Схема лабораторной установки приведена на рис. 1.

Таблица 4

Характеристика катализатора

Потери при прокаливании, % мас.	14.80
Насыпная плотность, г/см ³ без уплотнения	0.68
с уплотнением	0.76
Химический состав, % мас.	
Na ₂ O, не более	0.3
Al ₂ O ₃ , не менее	40
Re ₂ O ₃ , не менее	0.7
Удельная поверхность, м ² /г	290.59
Микроактивность (ASTMD3907-03), % мас.	68.45

Стабилизация катализатора в среде водяного пара проводилась при следующих условиях:

- температура паровой стабилизации – 760 °С;

- продолжительность стабилизации – 5 ч;
- расход пара – 3.25 см³/с;
- расход азота при охлаждении и удалении летучих – 3.0 см³/с;
- высота слоя катализатора – 5 см;
- объем стабилизируемого катализатора – 50 мл.

Процесс каталитического крекинга исследовали на лабораторной установке проточного типа МАК-10 с неподвижным слоем катализатора. Реакторную систему продували азотом с расходом 30 мл/мин. Процесс проводили при температурах 482, 500 и 520 °С, отношение катализатор:сырье варьировали в диапазоне от 1.5 до 3.

Технологическая схема установки показана на рис. 2.

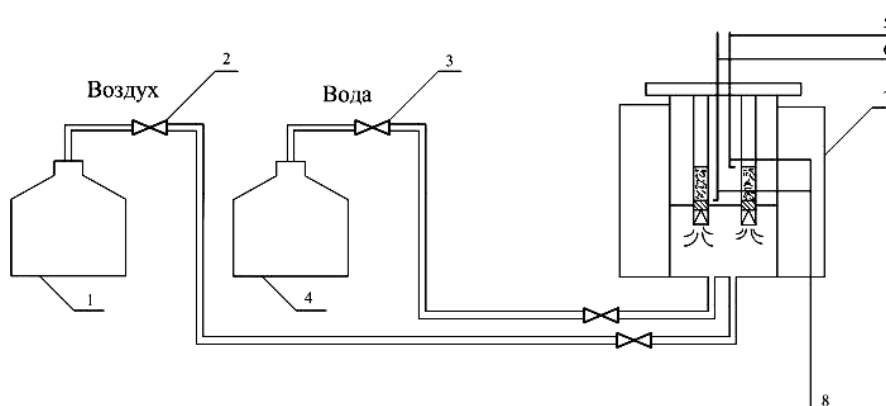


Рис.1. Схема установки паростабилизации катализатора: 1 – блок подачи воздуха; 2 – клапан подачи воздуха; 3 – клапан подачи воды; 4 – бак с дистиллированной водой; 5,6 – термопары; 7 – печь; 8 – текущая температура в реакторе

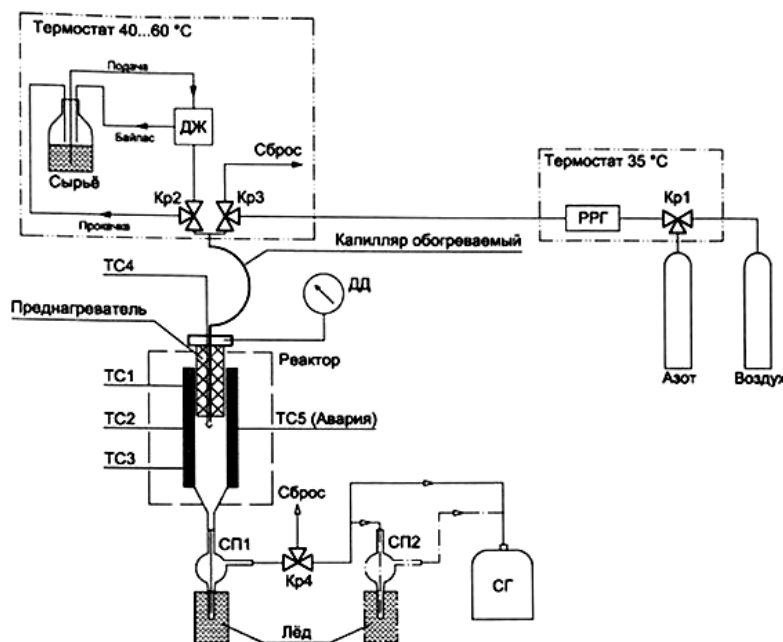


Рис. 2. Технологическая схема лабораторной установки каталитического крекинга: Кр1–Кр4 – краны трехходовые двухпозиционные; ТС1–ТС5 – термопары; ДЖ – дозатор жидкости; РРГ – регулятор расхода газа; ДД – датчик давления; СП1 – основной сборник жидкого продукта; СП2 – дополнительный сборник жидкого продукта; СГ – сборник газа

Состав газообразных продуктов крекинга (C_1-C_7), а также содержание продувочного газа (N_2) и состав жидких продуктов анализировали хроматографически методом на приборе Хромос GX-1000, оборудованном капиллярной колонкой HP-5 (5% фенил-, 95% метил-силикона), стальной насадочной колонкой, пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности. Количественный анализ жидких продуктов проводили в соответствии с ASTM D 2887 (метод имитированной дистилляции). Для определения количества кокса в отработанном катализаторе проводили выжиг навески катализатора в кварцевой трубке при температуре 700 °С в течение одного часа.

Результаты и их обсуждение

В табл. 5 представлены материальные балансы каталитического крекинга остаточной фракции газоконденсатного сырья при различном соотношении катализатор:сырье и температуре 500 °С. Увеличение отношения катализатор:сырье способствует увеличению выхода газа, тяжелого газойля и кокса, что обусловлено протеканием побочных реакций. Выход автомобильного бензина максимален при отношении катализатор:сырье, равном 2.25. Дальнейшее увеличение количества катализатора нецелесообразно из-за увеличения доли продуктов вторичного крекинга компонентов образующегося бензина.

Таблица 5

Материальные балансы каталитического крекинга остатка газоконденсатного сырья при 500 °С

Продукты	Отношение катализатор:сырье		
	1.5	2.25	3
Газ до C_4 включительно, % мас., в том числе: сухой газ, % мас.	12.68 0.72	15.68 1.30	18.63 1.39
пропан-пропиленовая фракция, % мас.	4.08	4.66	5.70
бутан-бутиленовая фракция, % мас.	7.87	9.72	11.55
Автобензин (C_5-205 °С), % мас.	34.27	45.66	44.86
Легкий каталитический газойль (205-350 °С), % мас.	39.64	26.60	21.38
Тяжелый каталитический газойль (350-500 °С), % мас.	9.88	6.11	7.53
Остаточная фракция (500 °С и выше), % мас.	1.86	2.23	2.28
Кокс	1.68	3.73	5.31
Итого	100.00	100.00	100.00

Таблица 6

Материальные балансы каталитического крекинга остатка газоконденсатного сырья при 482 °С

Продукты	Отношение катализатор:сырье		
	1.5	2.25	3
Газ до C_4 включительно, % мас. в том числе:	10.02	12.03	14.22
сухой газ, % мас.	0.56	0.85	0.90
пропан-пропиленовая фракция, % мас.	3.10	3.53	4.16
бутан-бутиленовая фракция, % мас.	6.37	7.55	9.16
Автобензин (C_5-205 °С), % мас.	43.97	50.12	50.37
Легкий каталитический газойль (205-350 °С), % мас.	35.66	24.13	21.49
Тяжелый каталитический газойль (350-500 °С), % мас.	6.26	7.64	7.05
Остаточная фракция (500 °С и выше), % мас.	2.44	2.49	1.81
Кокс	1.65	3.59	5.07
ИТОГО	100.00	100.00	100.00

Таблица 7

Материальные балансы каталитического крекинга остатка газоконденсатного сырья при 520 °С

Продукты	Отношение катализатор:сырье		
	1.5	2.25	3
Газ до C_4 включительно, % мас. в том числе:	16.63	19.89	20.91
сухой газ, % мас.	1.24	1.48	1.56
пропан-пропиленовая фракция, % мас.	5.09	6.08	6.40
бутан-бутиленовая фракция, % мас.	10.31	12.33	12.97
Автобензин (C_5-205 °С), % мас.	39.94	41.17	40.47
Легкий каталитический газойль (205-350 °С), % мас.	32.34	25.20	22.25
Тяжелый каталитический газойль (350-500 °С), % мас.	6.69	6.47	6.72
Остаточная фракция (500 °С и выше), % мас.	2.19	2.63	3.13
Кокс	2.21	4.65	6.53
ИТОГО	100.00	100.00	100.00

В табл. 6 представлены материальные балансы каталитического крекинга, проводившегося при 482 °С.

Сравнивая результаты экспериментов при температурах 482 и 500 °С, можно заметить, что характер кривых практически не изменился. Однако выход целевого компонента при 482 °С выше, так как доля продуктов реакции образования компонентов бензина выше, чем доля продуктов их крекинга. Выход газа выше в процессе, осуществляемом при температуре 500 °С при любом отношении катализатор:сырье, и его состав при повышении температуры не изменился.

В табл. 7 представлены материальные балансы каталитического крекинга остаточной фракции газоконденсатного сырья при различном соотношении катализатор:сырье и температуре 520 °С.

Анализируя результаты экспериментов, проведенных при 520 °С, можно отметить, что в этом случае выход бензина значительно ниже, чем в предыдущих сериях опытов. Это обусловлено тем, что доля реакций крекинга

образовавшегося бензина выше, чем доля реакций крекинга сырья. Изменение соотношения катализатор:сырье на выход бензина существенно не влияет. Таким образом, повышение температуры процесса до 520 °С при переработке данного сырья нецелесообразно.

Анализируя результаты экспериментов, можно сделать вывод, что 482 °С является оптимальной температурой процесса, при которой наблюдается максимальный выход бензина. Процесс, проводимый при данной температуре, менее чувствителен к изменению соотношения катализатор:сырье в сравнении с процессом, осуществляемым при 500 °С. Оптимальное соотношение катализатор:сырье находится в интервале 2.25–3.

Таким образом, остатки переработки газовых конденсатов могут использоваться в качестве компонента сырья процесса каталитического крекинга, что приведет к получению дополнительного количества бензиновой фракции – ценного компонента товарного автобензина, и, следовательно, к углублению переработки углеводородного сырья.

Литература

1. Пивоваров А.Т., Рамазанова А.Р. Новые методы очистки астраханского газоконденсата // Вестник АГТУ. – 2007. – №3(38). – С.160-161.
2. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2013. – 672 с.
3. Патент №2145337, Россия. Способ переработки газовых конденсатов / Вольцов А.А., Халибуллин С.Г., Комаров А.Н., Шакунов А.Н., Усманов Р.М // Сервис поиска патентов Find Patent.ru. – 2000.
4. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. – М.: Химия, 1979. – 311 с.
5. Фрязинов В. В., Креймер М. Л., Ивченко Е. Г. Особенности химического состава фракций конденсата Астраханского месторождения // Подготовка и переработка газа и газового конденсата. – 1992. – №5. – С.11-13.

References

1. Pivovarov A.T., Ramazanova A.R. *Novye metody ochistki astrahanskogo gazokondensata* [New methods of treatment of Astrakhan gas condensate]. *Vestnik AGTU* [Vestnik of Astrakhan state technical university], 2007, no.3(38), pp.160-161.
2. Akhmetov S.A. *Tekhnologiya glubokoi pererabotki nefti i gaza* [Technology of deep oil and gas processing]. Ufa, Gilem Publ., 2013, 672 p.
3. Vol'tsov A.A., Khabibullin S.G., Komarov A.N., Shakun A.N., Usmanov R.M. *Sposob pererabotki gazovykh kondensatov* [Method of processing of gas condensates]. Patent RF, no.2145337, 2000.
4. Magaril R.Z. *Teoreticheskie osnovy khimicheskikh protsessov pererabotki nefti* [Theoretical bases of chemical processes of oil refining]. Moscow, Khimiya Publ., 1979, 311 p.
5. Fryazinov V. V., Kreimer M. L., Ivchenko E. G. *Osobennosti khimicheskogo sostava fraktsii kondensata Astrakhanskogo mestorozhdeniya* [Features of the chemical composition of the condensate fractions of the Astrakhan deposit]. *Podgotovka i pererabotka gaza i gazovogo kondensata* [Preparation and processing of gas and gas condensate], 1992, no.5, pp.11-13.