

УДК 66.092.094.25

DOI: 10.15372/KhUR20180611

Гидрокрекинг высокопарафинистых остатков газовых конденсатов

А. Ф. АХМЕТОВ¹, М. Н. РАХИМОВ¹, И. А. МУСТАФИН¹, Д. Х. ФАЙРУЗОВ², А. М. ХАБИБУЛЛИН³¹ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа (Россия)

E-mail: rtni@mail.ru

²ПАО «Газпром», Санкт-Петербург (Россия)³ООО «Газпром нефтехим Салават», Салават (Россия)

Аннотация

Рассмотрен один из возможных вариантов рациональной переработки высокопарафинистых остатков газовых конденсатов (ВОГК) с максимальным выходом малосернистых среднедистиллятных фракций – гидрокрекинг со стационарным слоем катализатора. Эксперименты проводили на проточной пилотной установке. В процессе применялись отечественные катализаторы KNT-442MnNi (катализатор гидроочистки) и KNT-442NiY (катализатор гидрокрекинга) производства ООО «Ишимбайский СХЗК». Предварительно была подобрана температура процесса, обеспечивающая максимальный выход дизельной фракции. С учетом уникальности состава ВОГК, также исследован гидрокрекинг исходного сырья и фракций 350+ °С, 350–500 °С без предварительной их подготовки. Анализ дизельных фракций продуктов гидрокрекинга (180–350 °С), различных вариантов сырья вне зависимости от их фракционного состава и рециркуляции остатка показывает, что по ключевым показателям они соответствуют требованиям, предъявляемым к товарным дизельным топливам экологического класса К-5. В то же время, независимо от качества исходного сырья, продукты вариантов с рециркуляцией остатков характеризуются несколько улучшенными показателями. Результаты анализа бензиновых фракций (фракций н.к.-180 °С) показывают, что независимо от состава исходного сырья и режима рециркуляции остатка продукты имеют аналогичные показатели. Эти фракции не требуют предварительного гидрооблагораживания и могут быть направлены на установки изомеризации и риформинга. Из рассмотренных вариантов предпочтителен гидрокрекинг исходного ВОГК, который обеспечивает максимальный выход дизельной фракции, не требует предварительного фракционирования исходного сырья и вторичной переработки первичных дистиллятных фракций и остатка.

Ключевые слова: экологические показатели топлив, газовый конденсат, гидрокрекинг, катализатор, высокопарафинистые остатки газовых конденсатов, гидрооблагораживание

ВВЕДЕНИЕ

Улучшение экологических показателей моторных топлив и углубление переработки нефти остаются основными трендами, определяющими развитие современной мировой и отечественной нефтепереработки. Для ряда компаний страны в общем объеме переработки преобладают высокопарафинистые остатки газовых конденсатов (ВОГК). В отличие от

традиционных остатков нефтяного происхождения, вопросам подбора эффективной переработки газоконденсатных остатков в литературе уделено мало внимания.

Среди возможных вариантов переработки нефтяных остатков наибольший интерес представляет процесс гидрокрекинга, позволяющий производить продукты с малой молекулярной массой при незначительных выходах кокса. Использование технологии гид-

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства ВОГК и его фракций.

Показатель	Методика	ВОГК	Фракция ВОГК	
			350+ °С	350–500 °С
Плотность при 20 °С, кг/м ³	ГОСТ 3900–85	850.7	905.4	838.4
Кинематическая вязкость при 50 °С, сСт	ГОСТ 33–2000	7.24	26.87	16.17
Температура застывания, °С	ГОСТ 20287–91	+26	+37	+33
Содержание воды, мас. %	ГОСТ 2477–65	Следы	Следы	Следы
Содержание серы общей, мас. % (мг/кг)	ГОСТ Р 51947–2002	0.089 (890)	0.123 (1230)	0.112 (1120)
Содержание металлов, м. д.:				
Fe	Спектроскан МАКС	Следы	Следы	Следы
Pb				
Ni				
Mn				
V		~1	~(1–2)	~1
Zn		Следы	Следы	Следы
Содержание механических примесей, мас. %	ГОСТ 6370–83	0.090	0.12	0.1
Содержание хлористых солей, м. д.	ГОСТ 21534–76	47	–	–
Коксуемость, мас. %	ГОСТ 19932–99	0.2	1.0	0.3

ТАБЛИЦА 2

Фракционный состав ВОГК (ГОСТ 2177–99)

Фракция, об. %	Температура, °С:
н.к.	127.3
10	228.8
20	284.3
30	316.5
40	341.9
50	361.0
60	375.7
70	389.2
80	389.2
85	388.1

ТАБЛИЦА 3

Фракционный состав фракций ВОГК (ГОСТ 11011–85)

Фракция, мас. %	Температура, °С	
	Фракция 350+ °С	Фракция 500+ °С
н.к.	347	348
10	358	367
20	372	377
30	395	394
40	418	422
50	424	431
60	438	439
70	443	446
80	481	455
90	513	470
98	~570	495

роконверсии способствует значительному увеличению выхода светлых нефтепродуктов при переработке тяжелых нефтяных и газовых остатков, тяжелых газойлей и обеспечивает максимальный выход дизельной фракции, с высокими показателями качества, отвечающими современным экологическим требованиям.

ГИДРОКРЕКИНГ ВОГК

Физико-химические свойства типовой пробы ВОГК и его фракций приведены в табл. 1. На рис. 1 представлена кривая истинной температуры кипения (ИТК) исходной пробы. Видно (см. табл. 1), что ВОГК и его фракции отличаются от аналогичных фракций нефтяного происхождения значительно меньшим содержанием тяжелых металлов, серы и высокой температурой застывания. Необходимо также отметить высокое содержание в ВОГК легких фракций: суммарное содержание фракций, выкипающих до 360 °С, например, составляет 44.4 мас. % (табл. 2, 3).

В табл. 4 приведен групповой углеводородный состав остатка и его фракций. Здесь же для сравнения указаны аналогичные показатели для вакуумного газойля западносибирской нефти – одной из распространенных аналогичных фракций нефтяного происхождения.

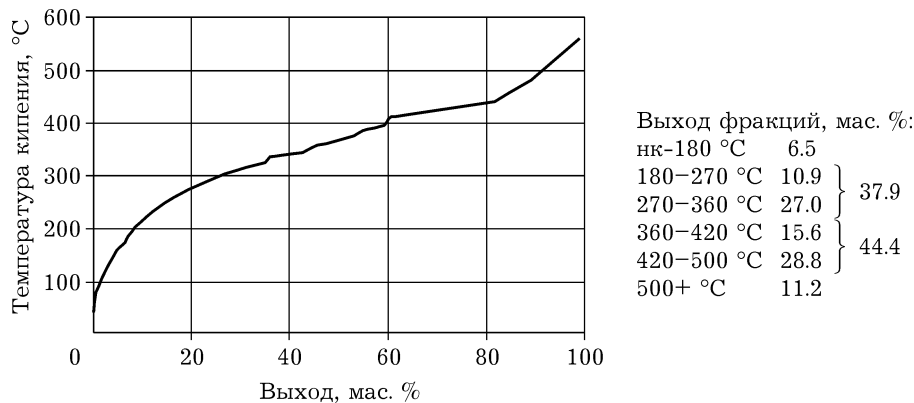


Рис. 1. Кривая ИТК ОСТГ.

Видно, что по групповому углеводородному составу ВОГК и его фракции сильно отличаются от вакуумного газойля западносибирской нефти. Так, например, содержание парафино-нафтеновых углеводородов во фракции 350–500 °С ВОГК более чем на 30 мас. % выше, чем в аналогичной фракции западносибирской нефти, а содержание аренов меньше в 2.5–5 раз.

В настоящее время одним из динамично развивающихся процессов переработки остатков является гидрокрекинг, благодаря гибкости процесса и возможности получить широкий ассортимент высококачественных, высоколиквидных нефтепродуктов [1, 2].

В современной нефтепереработке реализованы различные разновидности процессов гидрокрекинга нефтяных остатков. По типу используемых реакторов различают следующие разновидности процесса: со стационарным, движущимися, кипящим и суспензионным слоями катализатора. Выбор типа процесса зависит главным образом от содержания в

сырье металлов и асфальтенов. Так, в зависимости от содержания металлов (Ni + V) авторы [2] рекомендуют следующие варианты процесса: 50–250 г/т – стационарный слой, 50–400 – движущийся слой, 10–600 – кипящий слой, 300 г/т и выше – суспензионный слой. При высоком содержании металлов, наряду с суспензионным слоем [3, 4], предлагаются также различные варианты предварительной деметаллизации сырья [5, 6].

В случае процесса со стационарным слоем катализатора в зависимости от содержания металлов рекомендуется также послойная загрузка катализатора. Так, при содержании металлов менее 25 г/т рекомендуется использовать узкопористые катализаторы с высокой активностью, при содержании металлов от 25–50 г/т следует использовать двухслойную каталитическую систему с катализатором, обладающим высокой стойкостью к отложению металлов и расположенным в переднем слое реакционного объема. Для переработки сырья с содержанием метал-

ТАБЛИЦА 4

Групповой углеводородный состав ВОГК, его фракций и вакуумного газойля западносибирской нефти, мас. %

Группы	ВОГК отбензиненный, 180+ °С	Фракция ВОГК, °С			Фракция 350–500 °С западно-сибирской нефти
		350–500	350+	500+	
Парафино-нафтеновые					
Легкие арены	79.4	83.1	76.6	56.8	50.1
Средние арены	4.7	6.9	6.8	18.4	16.8
Тяжелые арены	4.5	2.3	4.3	4.6	11.3
Смолы I	1.7	0.8	1.5	2.3	1.1
Смолы II	2.7	1.7	2.6	2.8	2.2
<i>Итого</i>	100	100	100	100	100

лов 50–100 г/т рекомендуется применять трехслойную систему с катализатором гидродеметаллизации с высокой металлоемкостью, расположенным в переднем защитном слое.

С учетом особенностей исследуемого сырья в статье рассмотрен вариант гидрокрекинга ВОГК со стационарным слоем катализатора. Процесс проводили на пилотной установке, предназначенной для исследования процессов, протекающих в условиях повышенного давления в проточном режиме, при максимальном давлении 20 МПа и температуре 650 °С. Максимальный объем реактора 450 см³. Производитель – RTI Engineering Co. (Южная Корея).

В процессе применялись отечественные катализаторы гидрогенизационных процессов KNT-442Mn (катализатор гидроочистки) и KNT-442NiY (катализатор гидрокрекинга). Загрузка катализаторов проводилась послойно: объем катализатора гидроочистки 200.0 см³; объем катализатора гидрокрекинга 100.0 см³. Снизу и сверху слоя катализаторов загружали инертный материал объемом по 50 см³. Предварительное сульфидирование катализатора проводили диметилдисульфидом.

Одним из определяющих факторов процесса гидрокрекинга является температура, поэтому предварительно было подобрано значение, при котором достигается максимальный выход дизельной фракции. Давление в реакторе составило 10 МПа, объемная скорость подачи сырья 0.65 ч⁻¹, кратность циркуляции ВСГ 1100. Отбор режимных проб проводился через каждые 2 ч с последующим усреднением значений их показателей.

На рис. 2 представлены зависимости выхода основных продуктов процесса и содержания серы в дизельной фракции от температуры процесса. Видно, что максимальный выход дизельной фракции (47 мас. %) наблюдается при температуре 360 °С. При больших температурах он снижается, растет выход газов и бензина вследствие вторичных реакций крекинга. Следует отметить, что уже при температурах свыше 340 °С содержание серы в дизельной фракции отвечает требованиям Евро-5 (ниже 10 м. д.).

Хотя большинство установок гидрокрекинга со стационарным слоем катализатора работает на дистиллятном (прямогонные фракции вакуумного газойля, газойли коксования и каталитического крекинга (фракции 350–500 °С)) или остаточном сырье после соответствующей их подготовки (деасфальтизация, деметаллизация и др.), с учетом уникальности состава ВОГК также проведены исследования по гидрокрекингу исходного сырья и фракции 350+ °С без предварительной их подготовки. Материальный баланс процесса гидрокрекинга на различных видах сырья приведен в табл. 5.

Анализ дизельных фракций 180–350 °С, полученных из продуктов гидрокрекинга различных вариантов сырья, независимо от их фракционного состава и рециркуляции остатка, показывают, что по ключевым показателям они соответствуют нормам, предъявляемым к товарным дизельным топливам экологического класса К-5 (табл. 6). В то же время продукты вариантов с рециркуляцией остатков характеризуются несколько улуч-

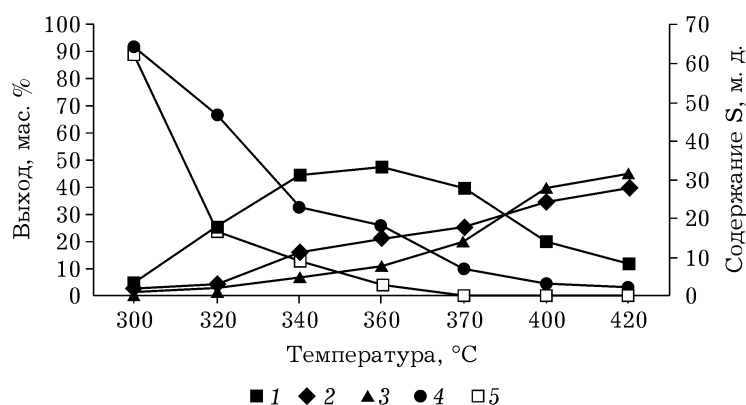


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов (1–4) и содержания серы в дизельной фракции (5) от температуры процесса. Т, °С: 180–350 (1), н.к. 180 (2), С1–С4 (3), 350+ (4), 180–350 (5).

ТАБЛИЦА 5

Материальный баланс процесса гидрокрекинга на различных видах сырья (выход, мас. %)

Продукты	ВОГК		Фракция 350+ °С ВОГК		Фракция 350–500 °С ВОГК	
	За проход	С рециркуляцией остатка	За проход	С рециркуляцией остатка	За проход	С рециркуляцией остатка
C ₁	0.23	0.28	0.21	0.32	0.29	0.33
C ₂	0.49	0.64	0.38	0.71	0.46	0.76
C ₃	1.29	1.67	1.19	1.62	1.71	1.91
<i>i</i> -C ₄	1.95	2.11	1.46	1.88	2.32	2.45
<i>n</i> -C ₄	2.28	2.78	2.10	2.61	2.12	2.68
Бензиновая фракция (н.к. 180 °С)	15.50	17.72	15.36	17.66	16.10	19.10
Дизельная фракция (180–350 °С)	59.86	67.68	46.80	66.80	43.90	66.47
Остаток фракции 350 °С+	18.40	7.12	32.50	8.40	33.10	6.30
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

шенными показателями вне зависимости от качества исходного сырья.

В ходе исследования получали дизельное топливо посредством гидрокрекинга ВОГК, выделяли фракцию 140–320 °С и сопоставляли ее по основным показателям с дизельным зимним топливом по ГОСТ 305–2013. Выход продуктов составил 49.51 мас. % при варианте работы за проход и 56.08 мас. % при работе с рециркуляцией остатка гидрокрекинга. В

табл. 7 приведены основные характеристики полученной фракции в сопоставлении с нормами по стандарту. Видно, что фракции 140–320 °С гидрокрекинга ВОГК по ключевым показателям соответствуют нормам по ГОСТ 305–2013 марки ДТ зимнее.

Результаты анализа бензиновых фракций (фракций НК-180 °С) показывают, что вне зависимости от состава исходного сырья, а также в режиме за проход или рециркуляции

ТАБЛИЦА 6

Характеристика дизельных фракций гидрокрекинга

Показатель	Нормы для класса К5	ОСГК		Фракция 350 °С+ ОСГК		Фракция 350–500 °С ОСГК	
		За проход	С рециклом	За проход	С рециклом	За проход	С рециклом
Плотность при 20 °С, г/мл	820–845	0.823	0.820	0.827	0.825	0.822	0.821
Содержание общей серы, мг/кг, не более	10	6.0	3.0	8.0	2.0	3.0	1.0
Вязкость при 20 °С, мм ² /с	2.0–4.5	5.1	4.2	5.4	4.3	4.8	4.1
Температура вспышки, °С, не ниже	55	62	63	61	62	62	64
Температура застывания, °С		–18	–30	–21	–31	–25	–34
Объемная доля ароматических углеводородов, %, не более	11	16	9	12	8	11	6
Содержание меркаптановой серы, %	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Фракционный состав:							
н.к.		165	168	169	171	166	172
50 мас. %		258	251	255	261	269	252
95 мас. %		349	350	352	352	354	348
к.к.		357	361	357	359	360	356

ТАБЛИЦА 7

Характеристика дизельных фракций 140–320 °С

Показатель	ОСГК		Норма к марке ДТЗ по ГОСТ 305–2013
	За проход	С рециклом	
Плотность при 15 °С, кг/м ³	813.0	811.0	Не более 843.4
Содержание общей серы, мг/кг	4.0	2.0	Не более 10
Вязкость при 20 °С, мм ² /с	3.1	3.3	1.8–5.0
Температура вспышки, °С	42	43	Не ниже 30
Температура помутнения, °С	–28	–31	Не регламентирована
Предельная температура фильтруемости, °С	–39	–41	Не выше минус 35
Массовая доля ПАУ, % (по ГОСТ 32511–2013)	4	2	Не более 8
Фракционный состав, мас. %:			
50	228	231	Не выше 280
95	319	322	Не выше 360

остатка продукты характеризуются схожими показателями. Эти фракции могут быть направлены на установки изомеризации и риформинга, причем не требуют предварительного гидрооблагораживания.

Как следует из данных табл. 6, наиболее целесообразен вариант гидрокрекинга суммарного ВСГК: он позволяет получить до 67.68 мас. % продукта (или до 56.08 мас. % зимнего ДТ), при этом продукт перерабатывается полностью, без предварительного фракционирования.

Выход дизельной фракции при переработке остаточной фракции 350+ °С ВОГК несколько ниже, в то же время достигается более высокая его суммарная конверсия. Необходимо отметить, что этот вариант требует предварительного фракционирования сырья на атмосферной трубчатке и решения вопроса о вторичной переработке бензиновой и гидроочистке и депарафинизации дизельной фракций.

Вариант гидрокрекинга фракции 350–500 °С ВОГК также требует предварительного фракционирования сырья на атмосферной вакуумной трубчатке и вторичной переработки дистиллятных фракций и остатка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, комплексные исследования показали, что наиболее эффективный вариант переработки ВОГК – процесс гидрокрекинга. Наиболее предпочтителен, на наш взгляд, гидрокрекинг исходного ВОГК, который обеспечивает максимальный выход дизельной фракции с улучшенными экологическими показателями, не требует предварительного фракционирования исходного сырья и вторичной переработки первичных дистиллятных фракций и остатка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Хаджиев С. Н., Кадиев Х. М. // The Chem. J. 2009. Сентябрь. С. 34–37.
- 2 Хавкин В. А., Гуляева Л. А. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2016. № 2. С. 8–16.
- 3 Sudakova O. M., Mustafin A. G., Akhmetov A. F., Mustafin I. A., Rakhimov M. N. // Int. J. Appl. Eng. Res. 2016. Vol. 12, No. 4 P. 653–660.
- 4 Galiakhmetov R. N., Sudakova O. M., Mustafin A. G., Akhmetov A. F., Mustafin I. A. // Int. J. Appl. Eng. Res. 2015. Vol. 10, No. 21. P. 41864–41866.
- 5 Магомедов Р. Н., Попова А. З., Марютина Т. А., Кадиев Х. М., Хаджиев С. Н. // Нефтехимия. 2015. Т. 55, № 4. С. 267–290.
- 6 Сок С. М., Эллиот Д. Д. // 5-я Конф. России и стран СНГ по переработке тяжелых нефтяных остатков. Москва, 2011. С. 43.