ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ: КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ И ГИДРОКРЕКИНГ

Мальцева А. Г., Гарифуллина Э. В.
Институт геологии и нефтегазовых технологий
Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность играет важную, а в некоторых случаях и главнейшую роль в экономике любой страны. В мире наблюдается постоянный рост потребления бензина, а в последнее время особенно интенсивно и потребления дизельного топлива. Моторные топлива в настоящее производятся практически только из нефти и газового конденсата [5].

Актуальность углубления переработки нефти всё более возрастает в связи со снижением прироста добычи нефти, увеличением затрат на добычу и транспортировку. Ограниченность запасов «традиционной нефти» ведёт к необходимости вовлечения в переработку тяжёлых и битумных нефтей [3]. Однако, выход светлых фракций у таких нефтей составляет незначительную часть (табл.1).

Таблица 1. Показатели тяжёлых и битуминозных нефтей [4].

Наименование показателя		Ед. изм.	ТН* (битуминозные)	СТН** (сверхтяжёлые нефти)	ПБ** (природные битумы)
1.Плотность		^{0}API	<26,6	<14	<10
		кг/м^3	>895	>972	>1000
2. Содержание фракций	НК-180^{0}С	% об.	3-15	<2	<1
	180-360^{0}С		20-35	<20	15-20
	360-500^{0}С		25-35	20-30	15-20
	остаток >500^{0}С		30-40	40-50	50-60
3.Содержание серы		% масс.	<1,2	2,5-3,5	4-5

В среднем по России глубина переработки нефти составляет не более 70 % [2], в то время как в развитых странах достигает 90-95 %. Мазут, получаемый на нефтеперерабатывающих установках в России, используется

преимущественно в качестве котельного топлива, что является нерациональным. Выработка топочного мазута в России составляет около 30 % от объёма перерабатываемой нефти по сравнению с США – 5% [3].
Для решения существующих проблем и реализации большего объема производства моторных топлив основными процессами выступают каталитический крекинг и гидрокрекинг [5].

Каталитический крекинг, являясь одним из наиболее распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти, обеспечивает производство высокооктанового бензина (с максимально высоким выходом – до 50 %) и ценных сжиженных газов. Получающиеся также в процессе легкий газойль и тяжелый газойль (с высоким содержанием полициклических ароматических углеводородов) используются соответственно как компонент дизельного топлива и как сырье для производства технического углерода или высококачественного электродного кокса [1].

В качестве нецелевых продуктов образуется также пропан-пропиленовая и бутан-бутиленовая фракции. Их используют далее для получения высокооктановых компонентов бензина [5].

В качестве сырья каталитического крекинга традиционно используют вакуумный газойль (350-500^{0}С), газойлевые фракции термодеструктивных процессов, гидрокрекинга, рафинаты деасфальтизации гудронов, полупродукты масляного производства и пр. В последние годы наблюдается тенденция утяжеления сырья. Используются глубоковакуумные газойли (температура конца кипения – 540-620^{0}С), мазуты, гудроны [1].

Одним из наиболее распространенных является каталитический крекинг «Флюид» (ККФ). Традиционным сырьем являются вакуумные газойли. Но в странах Западной Европы, Японии и особенно США накоплен большой опыт промышленной переработки и остаточного сырья на установках ККФ. По сравнению с термическими процессами наблюдается увеличение выхода и улучшение качества продуктов, в особенности бензинов. Отсутствуют побочные продукты, так как кокс сжигается в регенераторе, а тепло, которое при этом выделяется используется для поддержания реакций крекинга.

Имеется большое количество разнообразных модификаций промышленных установок каталитического крекинга. Так, установка ККФ, в основу которой положен процесс НОС фирмы «Келлог», предназначена специально для переработки остатков – мазута и гудрона. От установки ККФ дистиллятного сырья она отличается лишь наличием паровых змеевиков в

регенераторе и выносных теплообменников. Степень превращения сырья достигает 60-73 %.

Каталитический крекинг мазута RCC характеризуется диспергированием сырья с помощью рециркулирующих легких УВ-х газов, которые вводятся ниже входа сырья. Распыл мазута, предварительно нагретого в теплообменниках осуществляется с помощью ультразвуковых форсунок. В результате уменьшения размеров капель сырья интенсифицируется испарение.

Процесс каталитического крекинга остатков R-2-R характеризуется наличием двух регенераторов с раздельной подачей воздуха и отводом дымовых газов. Такая система последовательного выжига кокса предохраняет катализатор от термопаровой дезактивации [3].

В настоящее время подавляющее большинство установок каталитического крекинга работает с использованием синтетических микросферических цеолитсодержащих катализаторов. Шариковые катализаторы (для установок типа 43-102) производят в России в ограниченном количестве и только для обеспечения работы ещё существующих установок старого типа.

Разработки процессов каталитического крекинга в последнее время направлены на сокращение времени контакта сырья с катализатором. Особенно это актуально при переработке тяжёлого нефтяного сырья, так как высокомолекулярные УВ и гетероатомные структуры склонны к коксообразованию. Это привело к появлению технологии Short Contact Time – SCT (короткое время контакта). Последним словом в развитии процесса явилось создание системы MSCC (каталитический крекинг миллисеконд). Главная ее особенность заключается в очень коротком времени испарения сырья и последующем его контакте с катализатором. Среднее время контакта - 0,5-1,5 секунд.

Условно реакционный объем реактора можно разделить на три реакционные зоны с различной продолжительностью пребывания в них газопродуктовой смеси (рис. 1). По мере ее движения вверх по реактору в результате увеличения скорости потока время контакта уменьшается от зоны к зоне. Это обусловлено уменьшением площади сечения реактора в зоне 2 и ростом объема реакционной смеси за счет образования более легких, чем сырье, продуктов крекинга. При этом основная часть катализатора отделяется от реакционной смеси еще в зоне 1. Сокращение времени контакта по высоте реактора является важнейшим фактором, предотвращающим перекрекинг продуктов в кокс и газ.

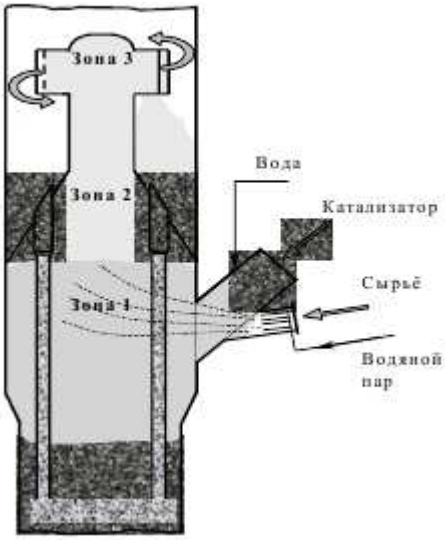

Рисунок 1. Схема расположения системы ввода катализатора, сырья и реакционных зон реактора.

Первая (нижняя) реакционная зона реактора расположена над секцией отпарки (стриппером) катализатора и имеет объем около 80 м3. В ней максимальное время пребывания реакционной смеси составляет 4-8 секунд. Однако контакт сырья с основной массой катализатора занимает 0,8-1,5 секунд. В этой зоне скорость движения потока равна 0,7-0,8 м/с, что позволяет провести осаж-дение до 50-60% катализатора от общего его количества, подаваемого в реактор. На выходе из зоны 1 конверсия сырья достигает 45-47%, и это приводит к повышению скорости реакционной смеси до 1,2-1,5 м/с. Во второй зоне, имеющей объем 23 м3, общая конверсия сырья повышается до 68-69%, что увеличивает объем продуктов реакции и их скорость на выходе из этой зоны до 12-14 м/с. При такой скорости время контакта продуктов реакции с катализатором не превышает 0,5-1 секунды. Пониженная концентрация катализатора в реакционной смеси второй зоны и короткое время контакта исключают перекрекинг продуктов реакции. В третьей реакционной зоне, имеющей объем около 7,5 м3, продолжительность контакта составляет только 0,25-0,40 секунды, а скорость паров и газов в ней 13-15 м/с. На выходе из этой зоны общая конверсия сырья достигает 75-79% при работе установки с максимальным выходом бензина. Бензин процесса MSCC имеет октановое число от 92 до 94 пунктов [5].

Наилучшим сырьём для каталитического крекинга по выходу целевых продуктов является сырьё с преобладанием парафиновых и нафтеновых углеводородов. Полициклические ароматические УВ и смолы сырья дают мало бензина и много тяжёлых фракций и кокса. Они также вместе с азотистыми соединениями дезактивируют катализатор. Ещё более

негативное влияние на работу катализатора оказывают металлоорганические соединения, ухудшая его активность и селективность. В результате в продуктах крекинга возрастает выход водорода и сухих газов, а выход бензина существенно снижается. Для переработки сырья с коксуемостью более 10 % мас. (по Конрадсону) и содержанием металлов 10-30 г/т и более требуется обязательная его предварительная подготовка (Ахметов). Обычно предварительная очистка включает гидроочистку и гидроконверсию вакуумного газойля, деасфальтизацию мазута и гудрона [1].

Каталитический крекинг при переработке тяжелого нефтяного сырья позволяет получать дополнительно до 15-20 % в расчёте на нефть высокооктанового бензина. Все имеющиеся установки каталитического крекинга отличаются друг от друга в основном конструкцией реактора и регенератора и их взаимным расположением. Большинство – это установки с псевдоожиженным слоем катализатора (FCC процесс) и лифт-реактором (рис.2).

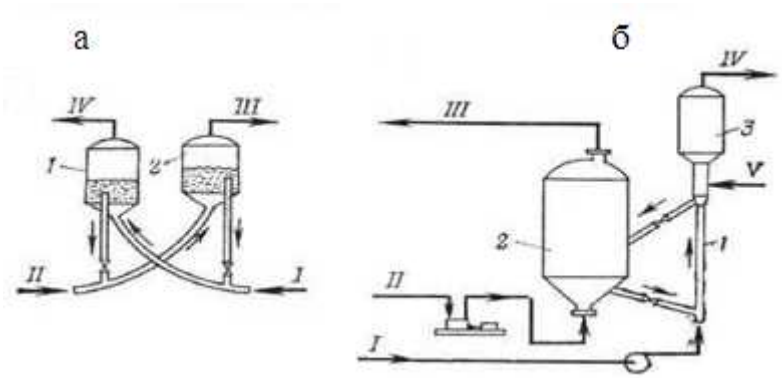

Рисунок 2 – Варианты схем каталитического крекинга: а) с псевдоожиженным слоем катализатора; б) с лифт-реактором; 1 – реактор; 2 – регенератор; 3 – сепаратор; I – сырье; II – воздух; III – продукты сгорания; IV – продукты реакции; V – водяной пар

Лифт-реактор представляет собой вертикальную трубу, в которой транспорт катализатора потоком паров сырья сочетается с протеканием химических реакций. Время пребывания катализатора и сырья в таком реакторе составляет 5-7 секунд.

Интенсивно развивается направление каталитического крекинга, где основной целью является получение газа, обогащенного непредельными УВ, которые являются ценным сырьём для нефтехимии [5].

Гидрокрекинг – это процесс, направленный на получение из тяжелых дистиллятов, остатков, а также тяжелых нефтей высококачественных светлых продуктов. Проводится при умеренных температурах 260-370^{0}С под

давлением 50-300 кгс/см^2 в среде водорода и в присутствии катализатора. В промышленности широкое распространение получили три метода гидрокрекинга: на стационарном слое катализатора с его периодической регенерацией, в подвижном слое шарикового катализатора и в кипящем трёхфазном слое (твердая фаза – катализатор, жидкая – сырьё и продукт, газовая – водородсодержащий газ, пары УВ, аммиак) с периодической заменой катализатора под давлением 15 Мпа.

Процессы H-Oil-HCC (Heavy Crude Conversion – переработка тяжёлой сырой нефти) и H-Oil-RC (Residue Conversion – переработка нефтяных остатков) представляют собой жесткий многоступенчатый гидрокрекинг при температуре 400-445^{0}С и давлении 175-200 кгс/см в кипящем слое катализатора, степень конверсии сырья в которых достигает 65-90 %.

Процесс LC-Fining (Lummus conversion fining – конверсия и облагораживание) – процесс, предназначенный для переработки мазутов, гудронов, сверхтяжёлых нефтей, нефтяных битумов с высоким содержанием серы.

Существуют также процессы для переработки сырья с высоким содержанием металлов, процессы с сравнительно небольшими капитальными затратами (Genoil Hydroconversion Upgrader), процессы с дешевыми катализаторами одноразового использования (феба-комби-крекинг, КЭНМЕТ и пр.) [3].

Преимуществом процесса гидрокрекинга, проводимого при высоком давлении водорода и пониженных температурах по сравнению с каталитическим крекингом, протекающем при высоких температурах, является то, что реакции ароматизации и поликонденсации с образованием кокса сильно заторможены из-за термодинамических ограничений и гидрирования коксогенов с образованием нафтеновых колец и их дальнейший разрыв и деалкилирование. Также в процессе гидрокрекинга протекают процессы гидрогенолиза серо-, азот- и кислородсодержащих соединений, аналогичные процессам гидроочистки с образованием сероводорода, аммиака, воды и соответствующего углеводорода.

Процесс гидрокрекинга становится особенно актуальным в силу введения законодательного ограничения на использование топлив с повышенным содержанием серы после введения европейских экологических стандартов.

Гидрокрекинг позволяет получать с высокими выходами широкий ассортимент высококачественных нефтепродуктов – сжиженных газов C_3-C_4, бензина, реактивного и дизельного топлив, компонентов масел – практически

из любого нефтяного сырья и является одним из экономически эффективных, гибких и наиболее углубляющих нефтепереработку процессов [1].

Основным аппаратом гидрокрекинга является реактор (рис.3).

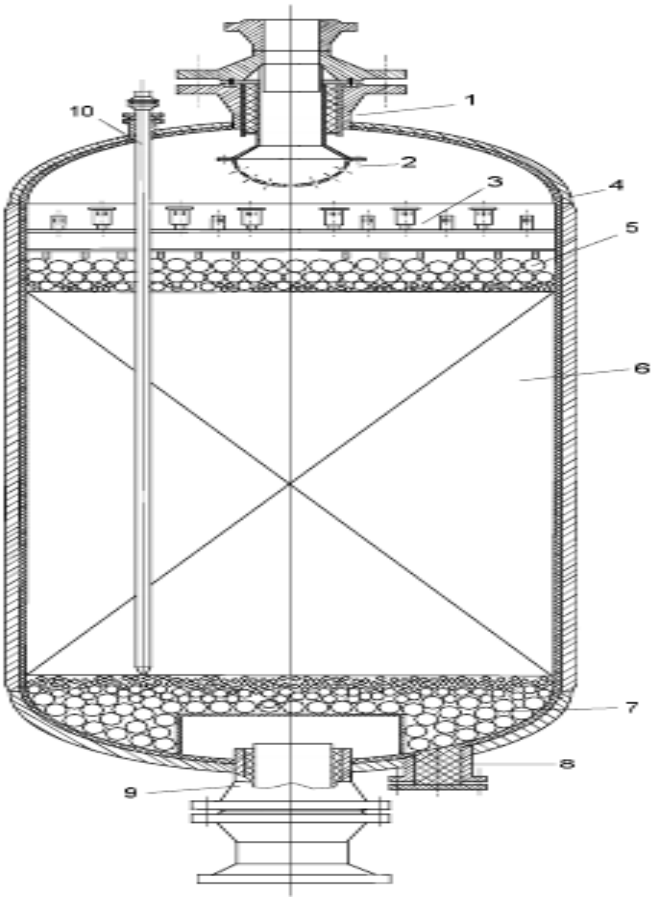

Рисунок 3 – Реактор аксиального типа со сплошным слоем катализатора, используемый в гидрогенизационных процессах
1 – штуцер входа газо-сырьевой смеси; 2 – входное устройство; 3 – распределительная тарелка; 4 – корпус и футеровка реактора; 5,7 – верхний и нижний слой фарфоровых шариков; 6 – сплошной слой катализатора (или нескольких катализаторов); 8 – штуцер для выгрузки фарфоровых шариков и катализатора; 9 – штуцер выхода газопродуктового потока; 10 – многозонная термопара.

Они могут иметь сплошной слой, состоящий из одного либо нескольких катализаторов, или быть полочного типа (два – три слоя, с зонами промежуточного охлаждения), где в качестве охлаждающего агента применяется ВСГ. Слой катализатора в реакторах, как правило, составляет 60-65% от их внутреннего объема. Катализатор в нем должен размещаться так, чтобы в слое не образовывалось пустот и зон с плохой упаковкой. В противном случае газосырьевой поток будет неравномерно распределяться по продольному и поперечному сечению реактора.

В промышленности получили распространение катализаторы двух типов: аморфные и цеолитсодержащие. В качестве гидрирующих металлов

они содержат никель, кобальт, молибден. Для усиления расщепляющей активности в катализаторы вводят аморфный алюмосиликат или цеолитсодержащий компонент [5].

В настоящее время по мощностям и объему переработки нефти Россия занимает третье место в мире после США и Китая [6]. По данным компании «Альянс-Аналитика», выход мазута в российской нефтепереработке в 2012 году составил 29% объема переработанной нефти, автобензина — 14,3%, дизельного топлива — 27,8% (табл.2). Для сравнения: в США выход бензина составляет более 46%, дизельного топлива — 27%, мазута — всего 4%. В странах ЕС выход бензина около 25%, дизельного топлива — 44%, мазута — 14% (табл.2) [7].

Таблица 2 [6].

Год	Мощности по сырью, млн т	Первичная переработка, млн т	Загрузка установок по первичной переработке нефти,%	Производство основных нефтепродуктов, млн т			Глубина переработки нефти,%
				автомобильный бензин	дизельное топливо	мазут	
1990	351	300	85	41	75,6	95	67,0
1995	304	185	61	28	43	60	63,0
2000	281	174	62	27,2	49,3	48,4	70,8
2001	281	178	63	27,6	50,1	50,3	70,6
2002	276	185	67	29	52,7	54,2	69,6
2003	271	190	70	29,3	53,8	57,2	70,1
2004	271	195	72	30,4	55,3	58,4	71,4
2005	264	207	79	31,9	59,9	56,7	71,6
2006	273	220	81	34,4	64,2	59,4	72,0
2007	279	229	82	35,1	66,4	62,4	71,9
2008	272	236	87	35,7	69	63,9	71,5
2009	267	236	88	35,8	67,3	64,4	71,8
2010	271	250	92	36	69,9	69,5	71,2
2011	282	256	91	36,6	70,6	73,3	70,8
2012	279	266	95	38,2	69,7	74,5	71,5

В структуре выпуска нефтепродуктов в России продолжает доминировать производство тяжелых и средних фракций, прежде всего мазута и дизельного топлива. В развитие процессов, углубляющих переработку нефти, Россия отстает от среднемирового и европейского уровня в два раза, от уровня США – более чем в три раза, в развитие важнейшего из этих процессов, каталитического крекинга и гидрокрекинга в 4—7 раз [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов С. А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие / С. А. Ахметов, Т. П. Сериков и др. – Спб.: Недра, 2006. – 868 с.
2. Исследования рынков / Электронный ресурс. - http://marketing.rbc.ru/news_research/08/04/2013/562949986483705.shtml
3. Козин В. Г. Современные технологии производства компонентов моторных топлив: Учебное пособие / В. Г. Козин и др. – Казань: , 2008. – 328 с.
4. Курочкин А. К. СИНТЕТИЧЕСКАЯ НЕФТЬ. Безостаточная технология переработки тяжёлых российских нефтей на промыслах [Текст] / А. К. Курочкин, С. Л. Топтыгин // Сфера нефтегаз. - http://www.s-ng.ru/pdf/main_475.pdf
5. Ткачёв С. М. Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций [Текст]: уч.-методич. комплекс, в двух частях. Часть 1. Курс лекций / С. М. Ткачёв. – Новополоцк: Полоцкий государственный университет, 2006. – 345 с.
6. Эдер Л. В. Современное состояние нефтяной промышленности России / Электронный журнал «Бурение и нефть», 2013. - http://burneft.ru/archive/issues/2013-05/2
7. Эксперт ON-LINE / Электронный ресурс. - http://expert.ru/expert/2013/20/za-nee-bolshe-ne-styidno/