

На правах рукописи

САЛИХОВ АЛЕКСАНДР ИСМАГИЛОВИЧ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ ДИЗЕЛЬНОГО
ТОПЛИВА И БЕНЗИНА НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Специальность 05.17.07 «Химия и технология топлив и специальных
продуктов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа – 2003

Работа выполнена на кафедре технологии нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Научный руководитель:

доктор технических наук,
профессор Ишкильдин Амир Фаткуллович

Официальные оппоненты:

Ведущая организация –

Защита состоится << ____ >> _____ 2003 г. в _____ на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу:

450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан << ____ >> _____ 2002 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

Абдульминев К.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ. Возрастающая потребность в низкозастывающих дизельных топливах требует внедрения процессов, более экономичных, чем карбамидная депарафинизация, тем более что основным сырьем для получения дизельных топлив являются массовые парафинистые нефти. Одним из перспективных и быстроразвивающихся процессов получения низкозастывающих топлив является каталитическая гидродепарафинизация на металлцеолитных (цеолитсодержащих) бифункциональных катализаторах, в которых используется высококремнеземный цеолит ЦВМ. Особенности кристаллической структуры этих цеолитов позволяют избирательно сортировать нормальные и метилзамещенные парафиновые углеводороды, поэтому катализаторы на основе цеолита ЦВМ применимы в процессах гидроизомеризации – гидрокрекинга дизельных топлив для получения низкозастывающих топлив и гидроизомеризации – гидрокрекинга низкооктановых бензинов с получением высокооктанового компонента неэтилированных бензинов.

Одним из важных преимуществ процесса каталитической гидропереработки на металлцеолитных катализаторах, имеющих в своем составе никель (кобальт) и молибден, является возможность гидрогенолиза сернистых соединений.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Исследование процесса каталитической гидродепарафинизации дизельных топлив и бензинов на бифункциональных металлцеолитных катализаторах с получением низкозастывающих дизельных топлив и высокооктановых компонентов бензинов.

Задачи исследований:

-определение закономерностей влияния на выход и качество стабильного дизельного топлива параметров процесса, качества исходного сырья и свойств катализатора;

-разработка метода пассивации катализатора, позволяющего увеличить в несколько раз его межрегенерационный срок службы и обеспечить стабильную работу;

-разработка метода предварительной активации металлцеолитных катализаторов гидроизомеризации бензинов.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА:

-исследованы и установлены закономерности пассивации гиперкислотных центров цеолитсодержащего катализатора путем предварительной обработки катализатора смесью анилина с дисульфидами. Подготовленный таким образом катализатор сохраняет высокую активность в реакциях гидрокрекинга - гидроизомеризации нормальных парафинов с выработкой из прямогонной дизельной фракции стабильного дизельного топлива с температурой застывания 60 - 70°C. При этом межрегенерационный период и срок службы этих катализаторов увеличивается в 2-3 раза;

-разработана и внедрена новая схема стабилизации гидрогенизаторов процесса каталитической депарафинизации дизельных топлив, которая заключается в двухкратном разделении жидкой фазы после отделения ВСГ с промежуточным подогревом ее до 240°C перед стабилизационной колонной за счет тепла горячих потоков. В результате достигается увеличение выхода стабильного дизельного топлива на 0,7%, при этом конец кипения бензина-отгона не превышает 170°C;

-разработана технология совмещенных процессов гидроочистки и гидродепарафинизации дизельных топлив в одной реакционной системе. Оптимизировано соотношение катализаторов гидроочистки (ГКД-202п или GS –168 ш) и гидродепарафинизации (ГКД-3н или ГКД-5н), используемых в смеси при гидродепарафинизации дизельного топлива, что способствовало улучшению технико-экономических показателей процесса.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ:

-на промышленной установке Л-24 –7 ОАО «Уфанефтехим» после ее реконструкции внедрен процесс гидродепарафинизации прямогонной дизельной фракции из товарной западно-сибирской нефти на смеси катализаторов: гидро-

очистки GS-168ш и гидродепарафинизации ГКД-5н. В результате получено дизельное топливо с пониженной на 5-10°C температурой застывания, а содержание серы в нем уменьшилось в 9-10 раз;

-на промышленной установке каталитического риформинга внедрен процесс переработки бензина (гидроизомеризация-гидрокрекинг) на металлцеолитном катализаторе. В качестве сырья использовались смеси бензинов прямогонного с бензинами рафинатами и бензинов висбрекинга. При этом получен бензин-катализат с октановым числом 70 – 74 пункта при октановом числе исходного бензина 60-65 пунктов по моторному методу;

-разработаны и внедрены схемы и методы предварительной пассивации бифункциональных металлцеолитных катализаторов гидродепарафинизации дизельных топлив и активации катализатора изомеризации бензинов, что позволило в несколько раз увеличить межрегенерационный период и общий срок службы катализаторов и увеличить стабильность их работы.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на конгрессе нефтегазопромышленников России (г.Уфа 1999, 2002); на научно-технических конференциях и семинарах в УГНТУ, ОАО «Уфанефтехим», Институте нефтехимической переработки (г. Уфа) и ВНИИ НП (г. Москва, 1990-2001 гг.).

ПУБЛИКАЦИИ. По теме диссертации опубликовано 5, и получено 5 авторских свидетельств.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИССЕРТАЦИИ. Диссертация содержит 121 с., 24 рис., 21 табл., 12 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе выполнен анализ литературных данных по теоретическим и технологическим основам каталитической гидродепарафинизации топлив, по составу и свойствам цеолитсодержащих катализаторов и по вопросам подготовки катализаторов для процессов гидропереработки дистиллятов.

Во второй главе приведено описание схемы и условий работы микропилотной установки АМПУ для исследования процесса каталитической гидродепарафинизации топлив.

Изложены результаты изучения процесса гидродепарафинизации пяти видов сырья – дизельных фракций на катализаторе серии БФК (ВНИИНП). Изучено влияние основных параметров: температуры и объемной скорости подачи сырья при постоянных значениях давления в реакторе, равном 3,8 МПа и кратности циркуляции ВСГ $250\text{м}^3/\text{м}^3$ сырья. Результаты исследований представлены на графиках рис. 1 (а, б), 2.

Сырье I представляет собой гидроочищенную дизельную фракцию, полученную из западно-сибирской нефти. Сырье II – прямогонная дизельная фракция западно-сибирской нефти с установки АВТ. Сырье III – гидроочищенная дизельная фракция арланской нефти; сырье IV – смешанное, состоящее из гидроочищенной дизельной фракции западно-сибирской нефти (70%) и легкого каталитического газойля (30%). Сырье V – дизельная фракция с установки гидрокрекинга. Все виды сырья наработаны на технологических установках АО «Уфанефтехим».

Гидродепарафинизация дизельных фракций проведена на катализаторе БФК-53. На результаты процесса гидродепарафинизации существенное влияние оказывают природа исходного сырья и условия процесса. Как показано на рис. 1 (а, б), наименьшие значения температур застывания и помутнения получены в случае переработки дизельной фракции с установки гидрокрекинга (сырье V). Так, при гидродепарафинизации этого сырья при 400°C и объемной скорости подачи сырья 2ч^{-1} температура застывания полученного продукта равнялась 45°C , в то время как значение этого показателя для продукта, полученного из предварительно гидроочищенного дизельного топлива западно-сибирской нефти, составило -38°C , а из гидроочищенного дизельного топлива арланской нефти только -24°C , и из прямогонного дизельного топлива получен продукт с температурой застывания -16°C (рис. 1, а).

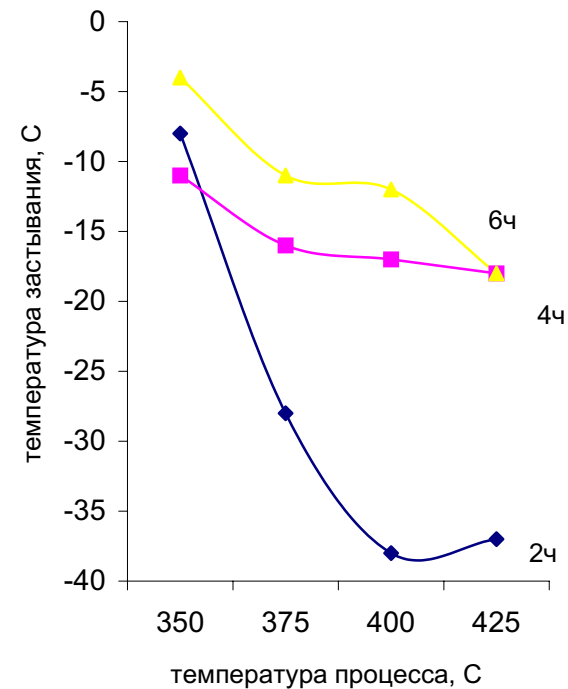
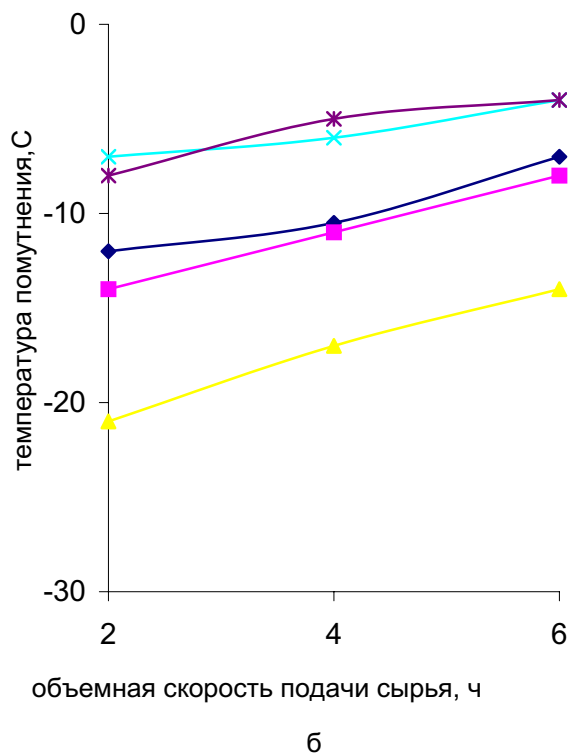
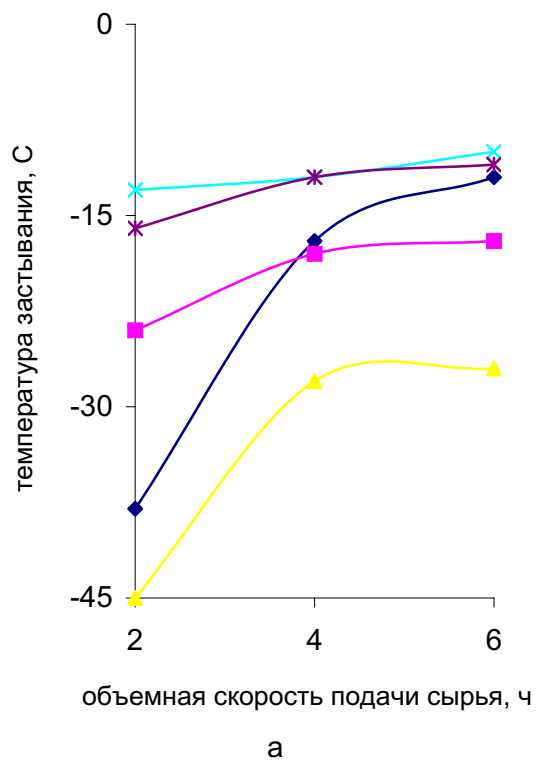


Рис. 1. Изменение температур застывания (а) и помутнения (б) дизельного топлива после каталитической гидродепарафинизации при 400 С и 18 МПа в зависимости от величины объемной скорости подачи сырья на катализаторте БФК для пяти видов сырья:

Рис.2. Изменение температуры застывания дизельного топлива после каталитической депарафиназации сырья I в зависимости от температуры процесса и объемной

◆ I, * II, ■ III, ○ IV, △ V

Минимальные значения температуры застывания топлива из сырья 1 были получены при самом жестком режиме (температура 425 °С, объемная скорость подачи сырья 2 ч⁻¹) - 37°С и -16°С соответственно (рис.2).

С повышением температуры процесса с 350 до 425°С и уменьшением объемной скорости с 6 до 2 ч⁻¹ выход стабильного катализата уменьшается. Вязкость дизельного топлива после депарафинизации изменяется незначительно (в среднем на 0,5 – 1,0 сСт).

При каталитической депарафинизации прямогонного дизельного топлива наблюдается и уменьшение содержания серы в продукте гидродепарафинизации, причем чем выше температура процесса, тем меньше остаточное содержание серы. Так, при содержании серы в исходном сырье 0,82 % в результате гидродепарафинизации при 350°С содержание серы уменьшается до 0,28 %, а при 400°С - до 0,09 % при постоянных значениях объемной скорости подачи сырья и давлении процесса на одном и том же катализаторе.

Установлено также, что катализатор в начальный период работы обладает высокой крекирующей способностью, что приводит к быстрой его дезактивации. Поэтому необходимо предварительно стабилизировать свойства катализатора.

В третьей главе изложены результаты исследования влияния свойств катализатора на качество целевого продукта процесса каталитической гидродепарафинизации дизельных топлив и на срок службы самого катализатора.

Исследовали катализаторы, в состав которых входит высококремнеземный цеолит ЦВМ. Катализаторы КД – 3 и КД – 3п отличаются по способу синтеза, а в составе ГКД – 447 кроме цеолита ЦВМ содержится алюмосиликат. В этих катализаторах в качестве гидрирующих металлов использованы никель и молибден.

Исследования вели в интервале температур 350-400°С, при давлении 3МПа и объемной скорости подачи сырья 3 ч⁻¹. В качестве сырья использована прямогонная дизельная фракция западно-сибирской нефти. Качество сырья и депарафинированного дизельного топлива даны в табл. 1. Видно, что требова-

ниям на дизельное топливо арктическое удовлетворяет гидрогенизат, полученный только на катализаторе ГКД-447. Гидродепарафинизация сырья на катализаторах КД-3 и КД-3п позволяет получить дизельное топливо, соответствующее по температуре застывания зимнему дизельному топливу.

Таблица 1.

Качество сырья и продуктов

Показатели	Сырье	Гидрогенизат, полученный на катализаторах при температурах, °С					
		КД-3П		КД-3		ГКД-447	
		350	380	380	400	350	380
Плотность при 20°С, кг/м ³	841	845	844	844	843	856	854
Фракционный состав, °С:							
начало кипения	165	147	168	140	120	184	176
выкипает 95%	347	347	344	345	346	345	342
конец кипения	360	354	360	357	357	360	359
Температура, °С:							
помутнения	-5	-35	-30	-34	-36	-63	-66
застывания	-19	-44	-39	-39	-37	-65	-70
Вязкость при 20°С, сСт	5,35	5,30	5,26	5,26	4,99	5,33	5,30
Цетановое число	53	48	47	46	47	44	45
Содержание серы, %	0,57	0,33	0,13	0,1	0,02	0,005	0,003

Были проведены исследования процесса гидродепарафинизации прямогонной дизельной фракции западно-сибирской нефти на катализаторе марки ГКД-3н. В состав этого катализатора, в отличие от вышеуказанных катализаторов, входит декатионированный цеолит NH₄-ЦВМ и модификаторы на основе оксидов фосфора и бора. Процесс гидродепарафинизации на ГКД-3н осуществляли при температурах от 320 до 380°С при давлении 3 МПа и двух значениях

объемной скорости подачи сырья 4ч^{-1} и 2ч^{-1} . Полученные результаты приведены в табл. 2. Видно, что повышение температуры процесса от 320 до 380°C , при сохранении других параметров, ведет к понижению температуры застывания стабильного дизельного топлива с -46 до -61°C при объемной скорости 2ч^{-1} и с -30 до -48°C при 4ч^{-1} . Одновременно наблюдается снижение содержания серы в продукте. Так, при температуре процесса 380°C и объемной скорости подачи сырья, равной 2ч^{-1} , можно выработать стабильное дизельное топливо, удовлетворяющее по температуре застывания топливу марки А (арктическое) с выходом $65,3\%$ (на исходное сырье), а при той же температуре процесса при объемной скорости 4ч^{-1} получается дизельное топливо зимнее для холодной зоны с выходом $78,3\%$ на сырье. Содержание серы в этих образцах равно $0,08$ и $0,15\%$ соответственно. По результатам испытаний различных типов катализаторов было определено наиболее перспективное направление разработки катализаторов гидродепарафинизации дизельных топлив, что позволило в конечном итоге разработать и получить промышленные катализаторы ГК-3н, ГКД-5н.

Таблица 2

Результаты гидродепарафинизации дизельного топлива
на катализаторе ГКД-3н при 3 МПа

Показатели	Температура процесса, $^\circ\text{C}$			
	320	340	360	380
Выход стабильного дизельного топлива, % мас.	76,5 / 95,4	78,4 / 90,7	71,4 / 82,9	65,3 / 78,3
Температура застывания, $^\circ\text{C}$	- 46 / -30	- 47 / -42	- 54 / -44	- 61 / -48
Содержание серы, %	0,24 / -	0,15 / 0,29	0,15 / 0,24	0,08 / 0,15
Вязкость при 20°C , сСт	5,9 / 5,8	6,2 / 6,0	5,9 / 5,6	6,2 / 5,7

Примечание: в числителе приведены данные, полученные при объемной скорости 2ч^{-1} , в знаменателе – при 4ч^{-1}

Особенностями полученных результатов гидродепарафинизации дизельного топлива на катализаторе ГКД-3н являются: пониженный выход стабильного дизельного топлива, относительно слабое обессеривание (например, при объемной скорости 4ч^{-1} содержание серы менее 0,2 % достигается только при 380°C), а так же высокие значения вязкости продукта.

Показатели по содержанию серы в стабильном дизельном топливе улучшаются в процессе гидропереработки этого сырья на смеси катализаторов ГКД-202п и ГКД-3н. Результаты показаны в табл. 3. Так, при объемной скорости подачи сырья 2ч^{-1} и повышении температуры процесса от 340 до 400°C выход стабильного дизельного топлива остается относительно высоким (90,5 - 85,3 %), остаточное содержание серы составляет 0,05 – 0,08 %, и вязкость продукта уменьшается до 3,88 - 5,5 сСт. Однако в этом случае температура застывания стабильного дизельного топлива выше, чем продукта, полученного на катализаторе ГКД-3н: даже при повышении температуры до 400°C температура застывания продукта изменяется незначительно и остается на уровне -45°C .

Таблица 3

Влияние температуры процесса на результаты гидропереработки дизельного топлива на смеси катализаторов ГКД-202п и ГКД-3н (1:1) при 3 МПа и объемной скорости 2ч^{-1}

ПОКАЗАТЕЛИ	Температура процесса, $^{\circ}\text{C}$			
	340	360	380	400
Выход стабильного дизельного топлива, % мас.	90,5	87,5	86,0	85,3
Температура застывания, $^{\circ}\text{C}$	-37	-40	-44	-45
Содержание серы, %	0,06	0,08	0,05	0,08
Вязкость при 20°C , сСт	3,88	5,50	4,81	4,63

В целом анализ полученных экспериментальных данных указывает, что снижение температуры застывания стабильного дизельного топлива, получен-

ного в процессе гидродепарафинизации на металлцеолитном катализаторе, достигается за счет превращений n- парафиновых углеводородов в двух направлениях: в результате селективного гидрокрекинга и изомеризации. Протекание селективного гидрокрекинга n-парафинов подтверждается данными материального баланса процесса и качеством целевого продукта. На протекание реакций изомеризации указывает изменение углеводородного состава депарафинированного дизельного топлива (табл.4).

Таблица 4

Влияние температуры процесса на групповой углеводородный состав дизельных топлив. Катализатор ГКД – 3н, 4 МПа, 2 ч⁻¹, 250 нм³/м³

Групповой углеводородный состав дизельного топлива % масс.	Температура процесса, °С			
	280	340	360	380
1. Парафины	29,64	26,29	23,94	20,91
2. Нафтены	30,53	30,23	31,67	32,81
3. Алкилбензолы	16,31	16,46	17,42	17,25
4. Инданы-индены	9,03	12,71	14,66	17,03
5. Нафталины	9,05	7,79	6,44	6,66
6. Аценафтены-аценафтилены	3,34	5,77	5,87	5,94
7. Трициклическая ароматика	1,20	0,75	0,00	0,30

По групповому углеводородному составу дизельных топлив (табл.4), полученных при гидродепарафинизации на катализаторе ГКД-3н при разных температурах, видно, что с повышением температуры процесса в дизельном топливе значительно снижается содержание n-парафинов и наблюдается небольшое снижение нафталинов. В то же время увеличивается содержание нафтен, инданов-инденов. Можно предположить, что нафталины переходят в аценафтены.

Исследовано влияние предварительной подготовки катализатора гидродепарафинизации на его стабильность и срок службы.

Известны и широко применяются различные способы предварительного осернения катализаторов гидрообессеривания топлив. Способы заключаются в переводе активных металлов, содержащихся на катализаторе, из окисной формы в сульфидную. Целью данных исследований являлась разработка метода предварительной пассивации катализаторов процесса каталитической депарафинизации. В процессе пассивации необходимо было решить две задачи: первая - провести сульфидирование металлов, вторая – нейтрализовать гиперактивные кислотные центры на поверхности катализатора, вызывающие неуправляемые реакции крекинга, приводящие к быстрой потере активности катализатора. В качестве пассивирующих агентов были использованы дисульфиды и анилин.

Методика предварительной подготовки или пассивации катализатора каталитической депарафинизации описана в диссертации.

В качестве смеси дисульфидов использовался кубовый продукт процесса демеркаптанизации сжиженных газов. В кубовом продукте смесь дисульфидов имела следующий состав, % мас.: диметилдисульфид-35, диэтилдисульфид-40, дипропил- и диизопропилдисульфид-10, метилэтилдисульфид-5, диизобутилдисульфид и дибутилдисульфид-10 (по ТУ 38.4018 – 87). Используемый анилин технический соответствовал ГОСТ 313 – 77 с изменениями 1,2.

В табл. 5 приведены результаты гидрооблагораживания прямогонной дизельной фракции западно-сибирской нефти на предварительно пассивированных катализаторах. Режимы активации отличались количеством реагентов, пропущенных через катализатор: дисульфидов 13 и 15% на массу катализатора (в расчете на элементную серу) и анилина (в расчете на азот) 3 и 5 % масс, а также по времени работы активированного катализатора при 340°C. Для сравнения проведен опыт с образцом катализатора, обработанным только сероводородом (режим 5).

Результаты гидрооблагораживания прямогонной дизельной фракции
на предварительно обработанных катализаторах

ПОКАЗАТЕЛИ	РЕЖИМЫ АКТИВАЦИИ				
	1	2	3	4	5*
Катализатор обработан смесью дисульфидов и анилина	H ₂ S				
Количество реагентов, пропущенных через катализатор, %					
дисульфидов (на серу)	13	13	15	15	
анилина (на азот)	3	5	5	3	
Содержание серы в продукте, %	0,15	0,13	0,12	0,16	0,18
Температура застывания продукта, °С	-35	-46	-48	-45	-45
Время работы катализатора при 340°С, ч.	300	350	320	280	150
Общее время работы катализатора до 420°С, ч.	4000	4200	4300	3800	2000

* Катализатор обработан только сероводородом.

Начальные условия гидрооблагораживания сырья на катализаторе, предварительно обработанном смесью дисульфидов и анилина, а также сероводородом, были следующие: температура 340°С, давление 3 МПа, объемная скорость 2ч⁻¹. Исходное сырье имело температуру застывания – 15°С и содержание серы - 0,7 %.

На пассивированном смесью дисульфидов и анилина катализаторе можно получить дизельное топливо с температурой застывания от – 45 до - 48°С при начальной температуре процесса 340°С в течение 350 часов работы, в то время как катализатор, предварительно обработанный только сероводородом, уже за 150 часов работы теряет свою активность в реакциях гидродепарафинизации. Срок службы (общее время работы) обработанного смесью дисульфидов и анилина катализатора составляет 3800 – 4300 часов, что в два раза выше, чем длительность работы катализатора, обработанного только сероводородом (табл.5).

Следовательно, предварительная пассивация смесью дисульфидов и анилина приводит к повышению стабильности работы цеолитсодержащих катализаторов в процессе гидропереработки дизельных фракций с получением

низкозастывающих малосернистых дизельных топлив. Механизм повышения стабильности цеолитсодержащих катализаторов гидропереработки заключается во временном подавлении, то есть пассивации азотом гиперактивных центров цеолита, на которых в результате быстрого и интенсивного протекания реакций крекинга в начале процесса происходит значительное коксообразование, что приводит к потере активности катализатора.

Разработанный способ предварительной активации катализаторов гидропереработки был испытан длительное время при различных режимах на смеси катализаторов гидроочистки GS – 168 ш и гидродепарафинизации ГКД - 5н (соотношение 1:1). Катализатор загружался в реактор послойно: верхний слой GS–168ш, нижний ГКД-5н. Опыты выполнены на микропилотной установке. Целью этих испытаний был подбор оптимального режима с получением дизельного топлива с температурой застывания -55°C и ниже.

В первой серии опытов катализаторы обрабатывали только дисульфидами, во второй серии – смесью дисульфидов и анилина. Гидродепарафинизации подвергли прямогонную дизельную фракцию 175 - 360°C товарной западно-сибирской нефти плотностью 849 кг/м^3 , вязкостью 5,86 сСт, содержанием серы 0,55% и температурами застывания - 15°C , помутнения - 5°C , цетановым числом 49.

В первой серии на катализаторе, предварительно обработанном только дисульфидами (рис.3), при температурах 360 и 380°C и объемной скорости подачи сырья 4 ч^{-1} наблюдается повышение температуры застывания с -30 до -20°C в течение 190 часов работы. Затем уменьшение объемной скорости до 2 ч^{-1} при 380°C позволяет получить стабильное дизельное топливо с более низкой температурой застывания до (-45°C) в течение 280 часов работы катализатора.

На катализаторах, обработанных смесью анилина и дисульфидов (рис.4), можно работать при температуре процесса 360°C и объемных скоростях сырья 2 и 4 ч^{-1} с получением стабильного дизельного топлива с температурой застывания до -56°C . Причем с увеличением времени работы активность катализатора начинает повышаться. Так, при увеличении объемной скорости до 4 ч^{-1}

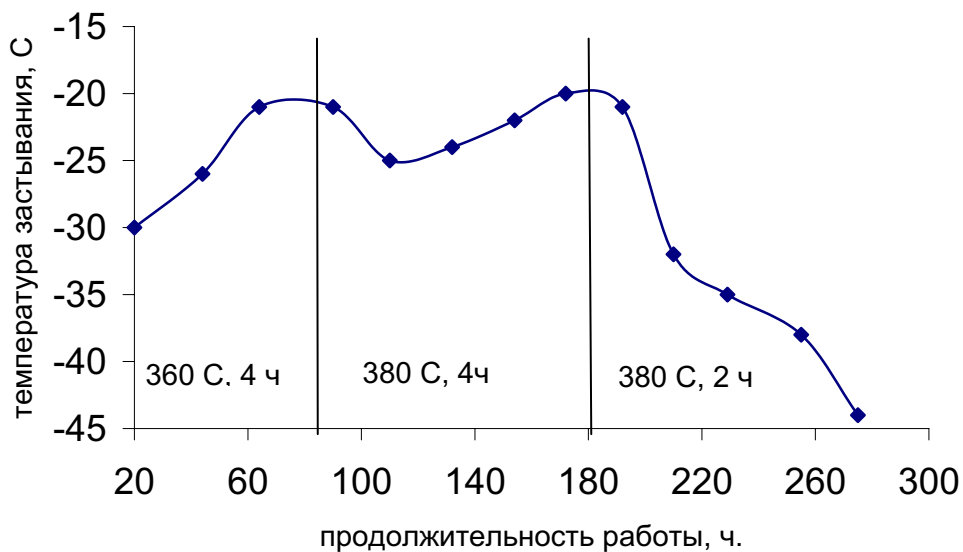


Рис. 3. Влияние температуры процесса, объемной скорости подачи сырья и продолжительности работы катализатора на температуру застывания дизельного топлива. Катализатор предварительно обработан только дисульфидами



Рис.4. Влияние объемной скорости подачи сырья и продолжительности работы катализатора на температуру застывания дизельного топлива. Катализатор предварительно обработан смесью дисульфидов и анилина

при той же температуре процесса и после 200 ч работы катализатора температура застывания дизельного топлива снижается с -46 до -48°C . А на катализаторах, предварительно обработанных только дисульфидами, стабильное дизельное топливо с температурой застывания, равной -45°C , вырабатывается при более жестких условиях, а именно при 380°C и объемной скоростью 2 ч^{-1} . Эти данные несомненно показывают преимущество разработанного способа предварительной пассивации катализатора гидродепарафинизации смесью анилина с дисульфидами.

В четвертой главе изложены результаты внедрения процесса гидродепарафинизации дизельного топлива на промышленной установке Л-24-7 и процесса гидроизомеризации- гидрокрекинга бензинов на установке Л-35-5.

В 1991 году на II блоке установки гидроочистки дизельных топлив Л-24-7 ОАО «Уфанефтехим» был внедрен процесс гидродепарафинизации дизельного топлива летнего (прямогонного из западно-сибирской нефти) с целью получения низкозастывающего малосернистого дизельного топлива зимнего.

Для внедрения процесса гидродепарафинизации была проведена реконструкция II блока установки Л-24-7 (рис. 5). В качестве катализаторов в реакторы Р-3 и Р-4 были загружены катализатор гидродепарафинизации дизельных топлив ГКД-5н Новокуйбышевской катализаторной фабрики в количестве 8 тонн и катализатор ГКД-3н Ангарской катализаторной фабрики в количестве 20 тонн. Сверху катализатора депарафинизации в реактор Р-3 засыпан катализатор GS-168ш в количестве 5 тонн.

Пуск II блока установки проводили согласно ранее разработанной инструкции по подготовке катализаторов гидродепарафинизации к работе. Пассивация катализаторов проводилась смесью дисульфидов и анилина с постепенным ступенчатым повышением температуры для снижения их первоначальной высокой крекирующей способности.

В период пробега процесс депарафинизации проводился при температурах $350-365^{\circ}\text{C}$, давлении 3,5 МПа, объемной скорости подачи сырья $2,25-2,50 \text{ ч}^{-1}$,

соотношение ВСГ к сырью $300 \text{ м}^3/\text{м}^3$, производительность блока по сырью составила 80-100 $\text{м}^3/\text{ч}$.

В качестве сырья использовалось дизельное топливо летнее западно-сибирской нефти с содержанием серы 0,7 – 0,9 %мас., температурой застывания от – 17 до - 20°C и температурой помутнения от– 4 до - 6°C.

В период работы установки Л-24-7 на указанных активированных катализаторах температуры застывания и помутнения дизельного топлива были снижены на 5-10 градусов, а содержание серы снижалось до 0,07 – 0,10 % мас.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения процесса каталитической депарафинизации дизельного топлива, получаемый по разности оптовых цен на дизельные топлива летнее и зимнее в сумме 693,66 тыс. рублей (в ценах 1991 года), подтвердился.

Схемы стабилизации гидрогенизатов каталитической депарафинизации дизельных фракций.

Существующие схемы стабилизации гидрогенизатов установок гидроочистки дизельных топлив не могут быть использованы для стабилизации гидрогенизатов каталитической депарафинизации по причине большого содержания в нем газов и легких бензиновых углеводородов. В процессе стабилизации гидрогенизатов каталитической депарафинизации необходимо последовательно решить несколько задач:

- отделить от газопродуктовой смеси водородсодержащий газ;
- удалить из нестабильного гидрогенизата максимум углеводородных газов, чтобы не допустить перегруз верха стабилизационной колонны по парам;
- обеспечить дополнительный подвод тепла в стабилизационную колонну, для того чтобы четко отделить от стабильного гидрогенизата легкие бензиновые углеводороды.

Для решения данных задач было предложено несколько схем стабилизации, в результате применения которых получены жидкие продукты следующего качества: дизельное топливо с плотностью $836 \text{ кг}/\text{м}^3$, содержанием серы 0,15

% мас., фракционным составом: Н.К. – 190 °С, 10% выкипает при 225 °С, 50% - при 260 °С, 90% - при 326 °С, К.К. – 348 °С и бензин – отгон с плотностью 778 кг/м³, фракционным составом: Н.К. – 50 °С, 10% выкипает при 80 °С, 50% - при 123 °С, 90% - при 151 °С, К.К. – 164 °С. Выходы продуктов каталитической депарафинизации дизельного топлива, %мас.: углеводородный газ- 6,5; в т.ч. среднего давления-4,0; низкого давления -2,5; бензин – отгон- 6,7; дизельное топливо- 86,8.

В существующих на НПЗ схемах стабилизации гидрогенизаторов с применением горячей сепарации получается 86 % дизельного топлива с Н.К. в 215°С и 7,5 % бензина-отгона с К.К. 175°С.

Новые схемы стабилизации позволяют проводить процесс стабилизации продуктов каталитической депарафинизации дизельных топлив на существующих установках гидроочистки дизельных топлив с минимальными затратами на их переоборудование, без дополнительных энергетических затрат, а так же повысить отбор стабильного дизельного топлива с 86 до 86,8 %, снизить температуру конца кипения бензина – отгона с 175 до 164-168°С.

Опыт эксплуатации установки Л-35-5 в процессе гидроизомеризации-гидрокрекинга бензиновых фракций на катализаторе КД-3п.

На АО «Башнефтехим» вырабатывается большое количество низкооктановых компонентов бензина, непригодных для переработки на установках риформинга: бензольно-толуольные и ксилольные рафинаты, бензины висбрекинга, бензин-отгон гидроочистки дизельного топлива, прямогонные фракции бензинов с низким содержанием нафтеновых углеводородов, бензиновые фракции ГФУ.

Для повышения октанового числа товарных бензинов с перспективой получения неэтилированных автобензинов из вышеуказанных компонентов установка каталитического риформинга Л-35-5 ОАО«Уфанефтехим» была переведена на процесс гидроизомеризации-гидрокрекинга на бифункциональных цеолитсодержащих катализаторах КД-3п и ГКД-5н.

Внедрение процесса на Л-35-5 проводилось в несколько этапов: на первом этапе на катализаторе КД-3п, на втором этапе – на ГКД-5н.

Перед эксплуатацией катализаторы подвергали активации путем обработки их циркулирующим водородсодержащим газом (ЦВСГ), содержащим не менее 90% об. водорода. ЦВСГ для очистки от примесей предварительно до реактора пропускали через сепаратор с нефтяным дистиллятом.

Сырье – смесь бензинов - подвергалось гидроочистке на установке Л-24-300 и после стабилизации направлялось на установку Л-33-5.

Процесс гидроизомеризации-гидрокрекинга бензинов на промышленной установке на катализаторах КД-3п и ГКД-5н проводился при температурах 320-350°C, давлении 2,5-3,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1,7-2,9 ч⁻¹ и кратности циркуляции водородсодержащего газа 600-2200 нм³/м³. Октановое число стабильного катализата составило 72-76 пунктов по моторному методу при октановом числе исходного сырья 61-67.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.

1. Разработан и осуществлен в промышленном масштабе процесс каталитической гидродепарафинизации дизельных топлив на бифункциональном металлцеолитном катализаторе с целью получения товарных низкозастывающих дизельных топлив.

2. В процессе исследования каталитической гидродепарафинизации пяти видов сырья наилучшие результаты получены при переработке дизельной фракции процесса гидрокрекинга, а также дизельного топлива с минимальным содержанием серы.

3. Экспериментально подтверждено улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива в процессе гидродепарафинизации на цеолитсодержащем катализаторе вследствие протекания реакций селективного гидрокрекинга и изомеризации n-парафиновых углеводородов с повышением температуры процесса и уменьшением объемной скорости подачи сырья.

4. Разработан способ пассивации металлцеолитных катализаторов гидродепарафинизации дизельного топлива с целью повышения их стабильности и срока службы. Способ заключается в предварительной обработке смесью азото- и серосодержащих реагентов, которые временно подавляют гиперактивные кислотные центры цеолита, вследствие чего катализаторы сохраняют первоначальную активность более длительное время: межрегенерационный период и общий срок службы катализатора увеличиваются в 2-3 раза.

5. Разработан способ повышения активности цеолитсодержащего катализатора гидропереработки бензинов, заключающийся в обработке катализатора 85-90 % - ным водородсодержащим газом, который предварительно очищается от примесей при контакте с высокоароматизированной дистиллятной фракцией.

6. На промышленной установке Л-24-7 ОАО «Уфанефтехим» внедрен процесс каталитической гидродепарафинизации прямогонной дизельной фракции на комбинированной загрузке катализаторов гидроочистки ГС - 168ш и гидродепарафинизации ГКД - 5н. Для осуществления процесса была проведена реконструкция II блока установки Л-24-7: смонтирована схема подачи пассивирующих агентов (анилина и дисульфидов); разработана и внедрена новая схема стабилизации гидрогенизаторов процесса каталитической депарафинизации дизельных топлив двухкратным разделением жидкой фазы после отделения ВСГ с промежуточным подогревом ее до 240°C перед стабилизационной колонной за счет тепла горячих потоков. В результате достигается увеличение выхода стабильного дизельного топлива на 0,7 %, и конец кипения бензина-отгона не превышает 170°C; получается дизельное топливо с пониженными на 5-10°C значениями температуры застывания, и содержание серы уменьшается в 9-10 раз и составляет менее 0,2 % мас.

7. На промышленной установке каталитического риформинга Л-35-5 внедрен процесс переработки бензинов (гидроизомеризация+гидрокрекинг) на металлцеолитных катализаторах КД-3п и ГКД-5н. В качестве сырья использованы смеси бензинов прямогонного с бензинами – рафинатами и бензином висбрекинга. Режим эксплуатации: температура 320-350°C, давление 2,5-3,0 МПа,

объемная скорость подачи сырья 1,7-2,9 ч⁻¹, кратность циркуляции ВСГ от 600 до 2200 нм³/м³. Получен бензин (катализат) с октановым числом 72-76 пункта при октановом числе исходного сырья 61-67 пунктов (по моторному методу).

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. А.С. 1679703 СССР Катализатор для гидроизомеризации нефтяных фракций / Л.В. Туровская, Р.Р. Алиев, А.К. Заманов, А.И. Салихов и др. Опубл. 23.09.91. Бюл. № 35
2. А.С. 1793729 СССР Способ получения низкозастывающего дизельного топлива / Р.Р. Алиев, Н.А. Батырбаев, А.И. Воронин, А.И. Салихов и др. Опубл. 07.02.93. Бюл. № 5
3. А.С. 1743038 СССР Способ активации катализатора для гидропереработки нефтяных фракций / А.И. Салихов, Р.Р. Алиев, Н.А. Батырбаев и др. Опубл. 23.07.92г. Бюл. № 27
4. А.С. 1806167 СССР Способ стабилизации гидрогенизатов каталитической депарафинизации дизельных фракций / А.И. Салихов, Н.А. Батырбаев, А.И. Воронин. Опубл. 30.03.93 Бюл. № 12
5. Салихов А.И., Воронин А.И., Батырбаев Н.А. и др. Получение низкозастывающих дизельных топлив на металлоцеолитных катализаторах. // Химия и технология топлив и масел. –1991.- №2.- С.25-26.
6. Заманов А.К., Салихов А.И., Рахматуллина А.А. и др. Селективный гидрокрекинг дизельных фракций. // Промышленные и перспективные катализаторы нефтепереработки и нефтехимии, цеолиты и адсорбенты: Сб. науч. тр. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1992.- С. 20-25.
7. Салихов А.И., Алиев Р.Р., Батырбаев Н.А. и др. Цеолитсодержащие катализаторы в процессе гидрооблагораживания бензинов. // Промышленные и перспективные катализаторы нефтепереработки и нефтехимии, цеолиты и адсорбенты: Сб. науч. тр. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1992.- С. 58-60.

8. А.С. 1692642 СССР Способ активации цеолитсодержащего катализатора для гидроконверсии нефтяных дистиллятов/ А.И. Воронин, А.И. Салихов, Н.А. Батырбаев, В.В.Шестаков. Опубл 23.11.91 Бюл. № 43
9. Воронин А.И., Каменский А.А., Салихов А.И. и др. Опыт эксплуатации установки Л-35-5 в процессе гидроизомеризации-гидрокрекинга бензиновых фракций на катализаторе КД-3П // Нефтепереработка и нефтехимия.- 1990.- №10.- С.11-13
10. Салихов А.И., Батыров Н.А., Ишкильдин А.Ф., Галимова Р.Р. Влияние предварительной подготовки катализатора гидропереработки на его стабильность и срок службы. // Нефтепереработка и нефтехимия – 2002: Материалы науч.-практич. конф. –Уфа, 2002.- С.66.