УДК 662.75

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА УТЯЖЕЛЕННОЙ ВАКУУМНОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ РЕАГЕНТОМ НА ОСНОВЕ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ ПЕРЕД ЕЕ ГИДРООЧИСТКОЙ

–––––––

PRELIMINARY CLEANING OF THE WEIGHTED VACUUM DIESEL FRACTION WITH A REAGENT BASED ON ALUMINUM CHLORIDE BEFORE HYDROTREATMENT

Галиев Рустем Фаузарович
директор по инвестициям и капитальному строительству
ООО «Газпромнефтехим-Салават»
11grf@snos.ru.

Ахметов Арслан Фаритович
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой технологии нефти и газа,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет

Нигматуллин Виль Ришатович
кандидат технических наук, доцент,
заведующий кафедрой инженерной графики,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
wr_n@mail.ru

Аннотация. Рассмотрен процесс предварительной очистки утяжелённой вакуумной дизельной фракции реагентом на основе хлористого алюминия. Показано изменение состава и характеристик дизельной фракции в результате предварительной очистки.
Установлено, что предварительная очистка сырья позволяет продлить срок эксплуатации катализатора, снизить выбросы токсичных продуктов в атмосферу.

Ключевые слова: вакуумная дизельная фракция; хлористый алюминий; предварительная очистка; катализатор; деазотирование; деметаллизация.

Galiyev Rustem Fauzarovich
Director of investments
and capital construction
LLC Gazpromneftekhim-Salavat
11grf@snos.ru.

Akhmetov Arslan Faritovich
Doctor of engineering, Professor,
Head of the department of technology
of oil and gas,
Ufa state oil technical university

Nigmatullin Vil Rishatovich
Candidate of technical sciences,
Associate professor,
Head of the department
of engineering graphics,
Ufa state oil technical university
wr_n@mail.ru

Annotation. The process of preliminary cleaning of a weighted vacuum diesel fraction with a reagent based on aluminum chloride was considered. A change in the composition and characteristics of the diesel fraction as a result of preliminary cleaning was shown.
It was found that preliminary cleaning of diesel fraction allows to prolong the life of the catalyst and to reduce emissions of toxic products into the atmosphere.

Keywords: vacuum diesel fraction; aluminum chloride; preliminary cleaning; catalyst; denitrogenation; demetallization.

Реакции деметаллизации и коксообразования являются основными источниками относительно быстрой дезактивации катализаторов процессов каталитического гидрооблагораживания. В самом начале процесса на свежем катализаторе наблюдается резкое ухудшение показателей качества продуктов – снижается глубина удаления серы, коксуемости и пр. Скорость падения активности в начальной стадии процесса при постоянной температуре пропорциональна количеству пропущенного сырья в единицу времени и зависит также от содержания асфальтенов и смол. Характер ухудшения показателей качества гидрогенизата однотипен, но различна скорость падения активности катализатора в основных реакциях. Попытки деметаллизации с помощью каталитической гидрогенизации, мощных окислителей или кислот, неизбежно вызывают разрушение существенной части деметаллируемых веществ и побочные глубокие изменения других, в том числе ценных компонентов нефти [1]. Поэтому выделение деметаллизации и деазотирования в отдельную стадию подготовки нефтепродуктов к дальнейшей переработке следует считать актуальным.

В ООО «Газпром нефтехим Салават» для получения современных дизельных топлив на установке гидроочистки для деметаллизации используется импортный катализатор, который не поддается регенерации, и по истечении срока годности его утилизируют. Для получения современного дизельного топлива используются дорогие катализаторы при большом расходе водорода, высоких парциальном давлении и температуре, низкой объемной скорости подачи сырья, высоком энергопотреблении. Имеются трудности по удалению бензотиофена, дибензотиофена, азотосодержащих соединений и тяжелых металлов, снижающих активность катализаторов, гомологов [2]. Для получения дизельного топлива с низким содержанием аренов снижается конец кипения исходной дизельной фракции с 350–360 ºС до 330–340 ºС и, как следствие, сокращаются ресурсы дизельного топлива. Никель и ванадий, содержащиеся в тяжелых дистиллятах нефти, осаждаются на катализаторах гидроочистки, снижают их активность.

С целью снижения затрат и повышения срока работы катализатора гидроочистки исследовали предварительную очистку утяжеленной вакуумной дизельной фракции, перед гидроочисткой, реагентом на основе хлористого алюминия [3]. Хлористый алюминий известен как катализатор в промышленных процессах алкилирования и изомеризации. Он также может быть использован в качестве очистного реагента, но, несмотря на успехи в области химии комплексных соединений, он не нашел широкого применения в промышленности [4].

Нами разработан и предлагается к внедрению реагент на основе хлористого алюминия для предварительной очистки сырья перед процессом гидроочистки, с утилизацией отработанного реагента [5]. Для очистки реагентом была выбрана утяжеленная дизельная фракция с технологической установки ООО «Газпром нефтехим Салават». Показатели качества утяжеленной дизельной фракции приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Показатели качества утяжеленной дизельной фракции

Показатели качества	Утяжеленная дизельная фракция
Плотность при 15 ºС	898
Вязкость кинематическая при 40 ºС, мм^2/с	8,57
Содержание общей серы, в том числе тиофенов, %	2,51 1,78
Содержание металлов, мг/кг: железа магния ванадия никеля	 24 18 21 17
Содержание азота, %	84
Конец кипения, ºС	372

Предварительную очистку утяжеленной дизельной фракции от сераорганических соединений, полициклических ароматических углеводородов, азота и металлов реагентом на основе хлористого алюминия с щелочной добавкой проводили в реакторе с мешалкой при температуре до 80–90 ºС. Расход $AlCl_3$ – 3,0 % и каустической соды – 0,2 % на сырье. Скорость вращения мешалки 150–200 оборотов в минуту, время перемешивания 30 минут, отстоя – 15 минут. При интенсивном перемешивании проходит реакция окисления ароматических углеводородов в смолы и адсорбция сераорганических, азотистых, смолистых соединений и металлов на свободных орбиталях хлористого алюминия. Образуется жидкий смолоподобный отработанный комплекс, содержащий до 15 % активного хлористого алюминия, который испытали в качестве адгезионной добавки к битуму БН 90/130, получили положительные результаты. Очищенную реагентом дизельную фракцию (рафинат) отделили в стакан, в котором в течение 1 часа при комнатной температуре из рафината выпала мелкодисперсная взвесь активного комплекса, которую по мере накопления собирали и возвращали в сырье вместе с реагентом. Это позволяет снизить расход хлористого алюминия на 0,2 %.

Из-за присутствия в рафинате следов хлористого водорода, который выделяется в случае присутствия в дизельной фракции влаги, его обрабатывали водным раствором каустической соды, промывали дистиллированной водой и обезвоживали. Показатели качества очищенной реагентом дизельной фракции приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Показатели качества очищенной реагентом дизельной фракции

Показатели качества	Утяжеленная дизельная фракция
Плотность при 15 ºС	881
Вязкость кинематическая при 40 ºС, мм^2/с	8,0
Содержание общей серы, в том числе тиофенов, %	1,2 0,4
Содержание металлов, мг/кг: железа магния ванадия никеля	 6 2 7 6
Содержание азота, %	23
Конец кипения, ºС	363

При этом выход дизельной фракции, очищенной от металлов и азотсодержащих соединений, составил 93,4 % по весу, а конец кипения составил 363 ºС, что на 9 ºС ниже, чем у дизельной фрак-

ции до очистки. Таким образом, предварительная очистка сырья позволяет вовлекать в переработку тяжелые дизельные фракции, из-за деазотирования и деметаллизации продляется срок эксплуатации катализатора, снижаются выбросы токсичных продуктов в атмосферу.

Литература:

1. Каминский Э.Ф. Глубокая переработка нефти. – М., 2001. – 296 с.
2. Mayo S. Brewoord E., Gerritsen L., Plantenga F. – Hydrocarbon Process. – 2001. – V. 2. – P. 84.
3. Patent U.S. 6 638 419 / Pedro Da Silya, Raphael Le Gall. – 2003.
4. Томас Ч, Безводный хлористый алюминий в органической химии. – 1949. – 871 с.
5. Галиев Р.Ф., Нигматуллин В.Р. Получение дизельного топлива с низким содержанием серы и аренов // Нефтепереработка и Нефтехимия. – 2015. – № 1. – С. 11–12.

References:

1. Kaminskiy E.F. Deep oil refining. – M, 2001. – 296 p.
2. Mayo S. Brewoord E., Gerritsen L., Plantenga F. – Hydrocarbon Process. – 2001. – V. 2. – P. 84.
3. Patent U.S. 6 638 419 / Pedro Da Silya, Raphael Le Gall. – 2003.
4. Thomas of the H, Waterless chloride aluminum in organic chemistry. – 1949. – 871 p.
5. Galiyev R.F., Nigmatullin V.R. Receiving diesel fuel with the low content of sulfur and aren // Oil processing and Petrochemistry. – 2015. – No. 1. – P. 11–12.