УДК 542.913: 542.973: 665.753.4
DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2019.4.8

БИЦЕОЛИТНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ

© М. Л. Павлов^{1*}, Р. А. Басимова¹, Р. А. Каримов²,
И. Н. Павлова³, И. Е. Алехина⁴

¹ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез»
Россия, Республика Башкортостан, 453256 г. Салават, ул. Молодогвардейцев, д. 30.

²ООО «Салаватнефтехимпроект»
Россия, Республика Башкортостан, 453259 г. Салават, ул. Гагарина, 8.

³Институт нефтехимии и катализа РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

⁴Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

Тел.: +7 (919) 141 56 21.

*Email: 28pml@snos.ru

В результате проведенных исследований синтезирован бицеолитный катализатор для процесса гидродепарафинизации углеводородных фракций, содержащий цеолиты Y и ZSM-5, изучены его каталитические свойства и проведено их сравнение со свойствами импортного промышленного катализатора. Показано, что в реакции гидродепарафинизации углеводородной фракции с использованием синтезированного и промышленного катализаторов при равных достигаемых температурах текучести и застывания синтезированный катализатор обеспечивает более низкую предельную температуру фильтруемости (-51°C), чем импортный катализатор (-49°C). При этом выход целевой углеводородной фракции на синтезированном катализаторе выше на 13.2 мас. %.

Ключевые слова: бицеолитный катализатор, гидродепарафинизация, углеводородная фракция, цеолиты Y и ZSM-5.

Введение

Для Российской Федерации, учитывая ее климатические условия, остро стоит вопрос обеспечения низкозастывающими нефтепродуктами. При получении дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами наиболее целесообразно использовать процессы гидродепарафинизации или гидроизодепарафинизации, в результате которых снижение температур помутнения, застывания и предельной температуры фильтруемости (ПТФ) происходит за счет уменьшения концентрации н-алканов и слаборазветвленных алканов, а также циклоалканов с длинными боковыми цепями посредством их крекинга или изомеризации [1–3].

При низкой степени крекинга предпочтительна селективность катализатора по изомерным углеводородам, так как при этом образование низкомолекулярных продуктов (газ, бензиновая фракция) минимально, а выход стабильной дизельной фракции – максимален. Это достигается в процессе гидроизодепарафинизации с использованием дорогостоящих цеолитсодержащих катализаторов, содержащих драгоценные металлы [4–7]. Использование таких катализаторов требует сложной и качественной подготовки исходного сырья. Процесс гидродепарафинизации дизельных (углеводородных) фракций не требует применения катализаторов, содержащих драгоценные металлы [8–11], а процесс подготовки исходного сырья значи-

тельно проще. Однако выход целевой фракции меньше.

Возрастающая потребность в низкозастывающих дизельных топливах требует разработки и внедрения новых эффективных катализаторов гидродепарафинизации углеводородных фракций. В связи с этим, цель настоящей работы заключается в разработке цеолитсодержащего катализатора для процесса получения низкозастывающих углеводородных фракций.

Экспериментальная часть

Для синтеза катализатора путем ионного обмена готовили активную H-форму цеолита ZSM-5. Обмен проводили в водном растворе нитрата аммония при $T = 80\text{--}90^{\circ}\text{C}$, соотношении катионов NH_4^+ в растворе и катионов Na^+ в цеолите $G = 1.5$ г-экв/г-экв, $\text{pH} = 5.5\text{--}7.0$ и продолжительности 1 ч, количество обработок 3. После обмена цеолит промывали дистиллированной водой, высушивали и подвергали термообработке в атмосфере воздуха при температуре $540\text{--}650^{\circ}\text{C}$ в течение 4–6 ч.

Затем также путем ионного обмена готовили активную H-форму порошкообразного цеолита Y [12]. Для этого проводили замещение катионов Na^+ на NH_4^+ в три стадии ионного обмена в растворе нитрата аммония с концентрацией 25 г/дм³ (в пересчете на NH_4^+). Каждую ионообменную обработку осуществляли при $t = 70^{\circ}\text{C}$ в течение 1.0 ч и соотношении цеолит (г): раствор (см³),

равном 1:7. Между ионообменными обработками проводили прокалку в атмосфере воздуха при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Затем цеолит промывали дистиллированной водой, высушивали и подвергали термообработке в атмосфере воздуха при температуре $540\text{--}650^\circ\text{C}$ в течение 4–6 ч.

Порошкообразные цеолиты в промышленности производят в виде кристаллов размером 1–5 мкм, а для практического применения в катализе формуруют в гранулы. При приготовлении катализатора в качестве связующего вещества использовали гидроксид алюминия со структурой псевдобемита (AlOOH), который после прокалки превращался в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Псевдобемит, производимый в ООО «ИСХЗК» (г. Ишимбай), синтезировали гидратацией продукта термохимической активации $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гипбсита).

Катализатор КТ-ДЕП готовили следующим образом: псевдобемит смешивали с порошкообразными цеолитами H-ZSM-5 и H-Y, затем смесь перемешивали до однородного состояния. Смешение осуществляли в соотношении [псевдобемит]: [H-ZSM-5]:[H-Y] = 25:60:15 (мас. %) в пересчете на абсолютно сухое вещество. Смесь формовали в гранулы методом экструзии, высушивали и подвергали термообработке в атмосфере воздуха при температуре $540\text{--}650^\circ\text{C}$ в течение 4–6 ч. После термообработки гранулы пропитывали по водопоглощению расчетным количеством водного раствора нитрата никеля, так чтобы содержание никеля в катализаторах КТ-ДЕП и импортном промышленном было одинаковым и составляло 2.7 мас. %. Затем катализатор КТ-ДЕП высушивали и подвергали термообработке в атмосфере воздуха при $T = 540\text{--}600^\circ\text{C}$ в течение 4–6 ч.

Каталитические свойства синтезированного (КТ-ДЕП) и импортного промышленного катализаторов изучали в процессе получения низкозастывающих углеводородных фракций на лабораторной установке проточного типа. Условия испытаний: температура 340°C ; давление 3.4 МПа; объемная скорость 3 ч^{-1} ; объемное соотношение [водород]:[сырье] составляло 1000:1. В качестве сырья использовали прямогонную углеводородную фракцию с установки ЭЛОУ-АВТ ООО «Газпромнефтехим Салават» (табл. 1).

Таблица 1

Основные физико-химические свойства сырья

Показатели	Прямогонная углеводородная фракция
Плотность при 20°C , г/см ³	0.83
Фракционный состав, по $^\circ\text{C}$	
начало кипения	140
10 мас. %, выкипают до	201
50 мас. %, выкипают до	272
90 мас. %, выкипают до	337
95 мас. %, выкипают до	348
конец кипения	356
Температура застывания, $^\circ\text{C}$	- 11
Температура помутнения, $^\circ\text{C}$	- 4

Каталитические свойства катализаторов гидродепарафинизации оценивали по следующим параметрам:

- выход газообразных продуктов реакции: $\text{C}_1\text{--C}_4$ (мас. %, в пересчете на сырье);
- выход жидких продуктов реакции: $140\text{--}180^\circ\text{C}$ (фракция (НК)); 180°C – конец кипения (мас. %, в пересчете на сырье);
- низкотемпературные характеристики жидких продуктов реакции (ПТФ по ГОСТ 22254-92, температура застывания и текучести по ГОСТ 20287-91).

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 приведен материальный баланс процесса гидродепарафинизации углеводородной фракции. При использовании импортного катализатора образуется больше на 11.9 мас. % газов $\text{C}_1\text{--C}_4$ и фракции НК- 180°C на 1.3 мас. %, чем на катализаторе КТ-ДЕП. При этом образование целевой фракции 180°C –КК выше на 13.2 мас. % при использовании катализатора КТ-ДЕП.

Таблица 2

Материальный баланс процесса гидродепарафинизации углеводородной фракции

Показатели	Катализаторы	
	Импортный	КТ-ДЕП
Взято, мас. %:		
Прямогонная углеводородная фракция	100.00	100.00
Получено, мас. %:		
Газы $\text{C}_1\text{--C}_4$	26.81	14.88
Фракция НК- 180°C	17.28	15.98
Фракция 180°C –КК	55.91	69.14
Итого:	100.00	100.00

В табл. 3 приведены основные физико-химические свойства продуктов гидродепарафинизации, полученных при использовании импортного катализатора и синтезированного КТ-ДЕП.

Таблица 3

Физико-химические свойства гидродепарафинизатов

Показатели	Гидродепарафинизат	
	Импортный	КТ-ДЕП
Плотность при 20°C , г/см ³	0.866	0.861
Фракционный состав, по $^\circ\text{C}$		
начало кипения	184	186
10 мас. %, выкипают до -	208	212
50 мас. %, выкипают до -	268	270
90 мас. %, выкипают до -	333	336
95 мас. %, выкипают до -	350	350
конец кипения	353	352
Температура застывания, $^\circ\text{C}$	ниже –65	ниже –65
Температура текучести, $^\circ\text{C}$	ниже –65	ниже –65
ПТФ, $^\circ\text{C}$	–49	–51

Видно, что при близких или равных свойствах гидродепарафинизатов (табл. 3) ПТФ на катализаторе КТ-ДЕП на 2°C ниже, чем на импортном.

Выводы

Синтезирован биеоолитный катализатор КТ-ДЕП для процесса гидродепарафинизации углеводородных фракций, содержащий цеолиты Y и ZSM-5. В результате проведенных исследований показано, что полученный катализатор является перспективным для промышленного производства и применения в процессе гидродепарафинизации углеводородных фракций. Установлено, что катализатор КТ-ДЕП обеспечивает на 13.2 мас. % более высокий выход целевой фракции «180°C – конец кипения» при более низкой на 2°C предельной температуре фильтруемости, чем импортный катализатор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хавкин В. А., Гуляева Л. А., Красильникова Л. А., Шмельникова О. И., Ишмурзин А. В. Мир нефтепродуктов. 2012. №5. С. 7–8.
2. Камешков А. В., Гайле А. А. Органический синтез и биотехнология. 2015. №29. С. 49–50.
3. Ракоски Р. А., Морс П. М. Переработка углеводородов. 2013. №6. С. 67–69.
4. Гуревич С. А., Кожевин В. М., Явсин Д. А. [и др.]; заявитель и патентообладатель АО «Газпромнефть-Омский НПЗ». Катализатор для гидроизомеризации дизельного топлива. Патент РФ №2620813. МПК В01J29/44. заявл. 06.07.2016; опубл. 30.05.2017. 9 с.
5. Сергиенко С. А., Красильникова Л. А., Мисько О. М., [и др.]; заявитель и патентообладатель ОАО «ВНИИ НП». Катализатор и способ гидроизомеризации дизельных дистиллятов с его использованием. Патент РФ №2535213. МПК В01J29/42. заявл. 22.10.2013; опубл. 10.12.2014. 7 с.
6. Климов О. В., Уваркина Д. Д., Дик П. П. [и др.]; заявитель и патентообладатель «Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН». Катализатор, способ его приготовления и процесс гидроизомеризации дизельного топлива. Патент РФ №2536585. МПК В01J29/44. заявл. 27.09.2013; опубл. 27.12.2014. 10 с.
7. Элиа К. Н., Лаи В. Ф.; заявитель и патентообладатель «ЭксонМобил Рисерч энд Энджиниринг Компани». Способ депарафинизации и катализатор для ее проведения. Патент США №2501843. МПК С10G45/64. заявл. 15.12.2009; опубл. 20.12.2013. 17 с.
8. Гуляева Л. А., Красильникова Л. А., Хавкин В. А. [и др.]; заявитель и патентообладатель АО «ВНИИ НП». Катализатор гидроизодепарафинизации среднестиллятных углеводородных фракций. Патент РФ №2612134. МПК В01J29/48. заявл. 25.12.2015; опубл. 02.03.2015. 8 с.
9. Резниченко И. Д., Целютина М. И., Посохова О. М., [и др.]; заявитель и патентообладатель ОАО «АЗКиОС». Цеолитсодержащий катализатор депарафинизации масляных фракций. Патент РФ №2518468. МПК В01J29/076. заявл. 17.09.2012; опубл. 10.06.2014. 6 с.
10. Белявский О. Г., Глазов А. В., Панов А. В. [и др.]; заявитель и патентообладатель ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ». Катализатор и способ изодепарафинизации дизельных дистиллятов с его использованием. Патент РФ №2549617. МПК В01J29/072. заявл. 02.04.2014; опубл. 27.04.2015. 9 с.
11. Резниченко И. Д., Бочаров А. П., Левина Л. А. [и др.]; заявитель и патентообладатель ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». Способ получения базовой основы для нефтяных масел. Патент РФ №2310681 МПК С10G65/12. заявл. 01.08.2006; опубл. 20.11.2007. 9 с.
12. Павлов М. Л., Басимова Р. А., Шавалеев Д. А., Павлова И. Н., Хазинова А. Н., Алехина И. Е. Синтез микро-мезопористого цеолитного катализатора для процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом и этан- этиленовой фракцией пиролиза // Вестник Башкирского университета. 2018. Т. 23. №2. С. 368–371.

Поступила в редакцию 19.10.2019 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2019.4.8

BIZEOLITE CATALYST FOR HYDRODEWAXING OF DIESEL FRACTIONS**© M. L. Pavlov^{1*}, R. A. Basimova¹, R. A. Karimov²,
I. N. Pavlova³, I. E. Alekhina⁴**¹*“Scientific and Technical center Salavatnefteorgsintez” LLC
30 Molodogvardeitsev Street, 453256 Salavat, Republic of Bashkortostan, Russia.*²*“Salavatneftehimproekt” LLC
8 Gagarin Street, 453259 Salavat, Republic of Bashkortostan, Russia.*³*Institute of Petrochemistry and Catalysis, RAS
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*⁴*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (919) 141 56 21.

*Email: 28pml@snos.ru

As a result of the study, a bizeolite catalyst (containing zeolites Y and ZSM-5) was synthesised for hydrodewaxing of hydrocarbon fractions. Its catalytic properties were studied and compared with the properties of an imported industrial catalyst. The catalytic properties of the synthesized bizeolite catalyst and imported industrial catalyst were studied in the process of obtaining low-hardening hydrocarbon fractions in a flow-type laboratory facility. Test conditions were as follows: temperature 340 °C; pressure 3.4 MPa; volume speed 3 h⁻¹; volume ratio of hydrogen/raw material 1000/1. The straight-run hydrocarbon fraction from the ELOU-AVT unit of “Gazprom Neftekhim Salavat” LLC was used as the raw material. It is shown that in the hydrodewaxing reaction of the hydrocarbon fraction using synthesized and industrial catalysts at equal achievable temperatures of solidification and flow points, the synthesized catalyst provides a lower minimum filterability temperature (-51 °C) than imported industrial catalyst (-49 °C). At the same time, the yield of a selected hydrocarbon fraction on the synthesized catalyst is higher by 13.2% by weight.

Keywords: bizeolite catalyst, hydrodewaxing, hydrocarbon fraction, Y zeolite, ZSM-5 zeolite.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Khavkin V. A., Gulyaeva L. A., Krasil'nikova L. A., Shmel'nikova O. I., Ishmurzin A. V. *Mir nefteproduktov*. 2012. No. 5. Pp. 7–8.
2. Kameshkov A. V., Gaile A. A. *Organicheskii sintez i biotekhnologiya*. 2015. No. 29. Pp. 49–50.
3. Rakoski R. A., Mors P. M. *Pererabotka uglevodorodov*. 2013. No. 6. Pp. 67–69.
4. Gurevich S. A., Kozhevnikov V. M., Yavsin D. A. [i dr.]; zayavitel' i patentoobladatel' AO «Gazpromneft-Omskii NPZ». Katalizator dlya gidroizomerizatsii dizel'nogo topliva. Patent RF No. 2620813. MPK B01J29/44. zayavl. 06.07.2016; opubl. 30.05.2017.
5. Sergienko S. A., Krasil'nikova L. A., Mis'ko O. M., [i dr.]; zayavitel' i patentoobladatel' OAO «VNII NP». Katalizator i sposob gidroizomerizatsii dizel'nykh distillyatov s ego ispol'zovaniem. Patent RF No. 2535213. MPK B01J29/42. zayavl. 22.10.2013; opubl. 10.12.2014.
6. Klimov O. V., Uvarkina D. D., Dik P. P. [i dr.]; zayavitel' i patentoobladatel' «Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethnoe uchrezhdenie nauki Institut kataliza im. G. K. Boreskova Sibirskogo otdeleniya RAN». Katalizator, sposob ego prigotovleniya i protsess gidroizomerizatsii dizel'nogo topliva. Patent RF No. 2536585. MPK B01J29/44. zayavl. 27.09.2013; opubl. 27.12.2014.
7. Elia K. N., Lai V. F.; zayavitel' i patentoobladatel' «EkssonMobil Riserch end Endzhiniring Kompani». Sposob deparafinizatsii i katalizator dlya ee provedeniya. Patent SShA No. 2501843. MPK Pp. 0G45/64. zayavl. 15.12.2009; opubl. 20.12.2013.
8. Gulyaeva L. A., Krasil'nikova L. A., Khavkin V. A. [i dr.]; zayavitel' i patentoobladatel' AO «VNII NP». Katalizator gidroizodeparafinizatsii srednedistillyatnykh uglevodorodnykh fraktsii. Patent RF No. 2612134. MPK B01J 29/48. zayavl. 25.12.2015; opubl. 02.03.2015.
9. Reznichenko I. D., Tselyutina M. I., Posokhova O. M., [i dr.]; zayavitel' i patentoobladatel' OAO «AZKiOS». Tseolit-soderzhashchii katalizator deparafinizatsii maslyanykh fraktsii. Patent RF No. 2518468. MPK B01J 29/076. zayavl. 17.09.2012; opubl. 10.06.2014.
10. Belyavskii O. G., Glazov A. V., Panov A. V. [i dr.]; zayavitel' i patentoobladatel' OAO «Gazpromneft-Omskii NPZ». Katalizator i sposob izodeparafinizatsii dizel'nykh distillyatov s ego ispol'zovaniem. Patent RF No. 2549617. MPK B01J29/072. zayavl. 02.04.2014; opubl. 27.04.2015.
11. Reznichenko I. D., Bocharov A. P., Levina L. A. [i dr.]; zayavitel' i patentoobladatel' OAO «Angarskii zavod katalizatorov i organicheskogo sinteza». Sposob polucheniya bazovoi osnovy dlya neftyanykh masel. Patent RF No. 2310681 MPK Pp. 0G65/12. zayavl. 01.08.2006; opubl. 20.11.2007.
12. Pavlov M. L., Basimova R. A., Shavaleev D. A., Pavlova I. N., Khazipova A. N., Alekhina I. E. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2018. Vol. 23. No. 2. Pp. 368–371.

Received 19.10.2019.