

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ НА ВЫХОД И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

INFLUENCE OF HYDRODEPARAFINIZATION CONDITIONS ON OUTPUT AND LOW-TEMPERATURE PROPERTIES OF DIESEL FUEL

М. Л. Павлов
Mikhail L. Pavlov

Научно-технический центр
ООО «Газпром нефтехим Салават»,
г. Салават, Российская Федерация

Scientific and Technical Center,
Gazprom neftehim Salavat LLC,
Salavat, Russian Federation

Р. А. Басимова
Rashida A. Basimova

Научно-технический центр
ООО «Газпром нефтехим Салават»,
г. Салават, Российская Федерация

Scientific and Technical Center,
Gazprom neftehim Salavat LLC,
Salavat, Russian Federation

Р. А. Каримов
Roman A. Karimov

Уфимский государственный
нефтяной технический
университет, филиал,
г. Салават, Российская Федерация

Ufa State Petroleum
Technological University,
Branch, Salavat, Russian Federation

Потребность в зимнем и арктическом дизельном топливе в нашей стране достигает 30 % от всего объема производства дизельного топлива, однако фактический объем его производства составляет около 17 %. Дефицит связан с тем, что для получения низкозастывающих дизельных топлив необходимо снижать конец кипения исходной дизельной фракции до 300–320 °С для зимнего с потерей 10 % потенциала и до 280 °С для арктического дизельных топлив с потерей 20 % потенциала.

В результате анализа способов, применяемых для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив, определено, что процесс каталитической гидродепарафинизации наиболее предпочтителен.

В результате проведенных исследований синтезирован катализатор для процесса гидродепарафинизации дизельного топлива, содержащий цеолит ZSM-5. Изучены влияние объемной скорости подачи сырья в реакции гидродепарафинизации на выход и низкотемпературные свойства дизельного топлива и проведено сравнение свойств синтезированного и импортного промышленного катализаторов. Показано, что в реакции гидродепарафинизации синтезированный катализатор обеспечивает более высокий выход целевой дизельной фракции (180 °С — конец кипения), но худшие ее низкотемпературные свойства, как при объемной скорости 3 ч⁻¹, так и 6 ч⁻¹, чем импортный катализатор.

The need for winter and arctic diesel fuel in our country reaches 30 % of the total volume of diesel fuel production, but the actual volume of its production is about 17 %. The deficit is due to the fact that to obtain low-fusing diesel fuels, it is necessary to reduce the end of boiling of the initial diesel fraction to 300–320 °C for winter fuel with a loss of 10 % of potential and to 280 °C for arctic diesel fuels with a loss of 20 % of potential.

As a result of the research, a catalyst was synthesized for the process of hydrodewaxing of diesel fuel containing ZSM-5 zeolite. The effect of the volumetric feed rate in the hydrodewaxing reactions on the yield and low-temperature properties of diesel fuel is studied and the properties of the synthesized and imported industrial catalysts are compared. It was shown that in the hydrodewaxing reaction, the synthesized catalyst provides a higher yield of the target diesel fraction (180 °C — boiling point), but has worse low-temperature properties, both at a volumetric rate of 3 h⁻¹ and 6 h⁻¹, than an imported catalyst.

Ключевые слова

катализатор,
гидродепарафинизация,
дизельное топливо,
цеолит ZSM-5,
низкотемпературные свойства,
объемная скорость

Key words

catalyst, hydrodewaxing,
diesel fuel, ZSM-5 zeolite,
low-temperature properties,
volumetric feed rate

Введение

Климатические условия России обуславливают большую потребность в низкозастывающих дизельных топливах, требуемые свойства которых достигаются в результате снижения содержания высококипящих n -алканов C_{18+} при оптимальном соотношении с n -алканами $C_{10}-C_{15}$, углеводородами изостроения и моноциклическими аренами, которые являются растворителями высококипящих алканов [1].

Потребность в зимнем и арктическом дизельном топливе в нашей стране достигает 30 % от всего объема производства дизельного топлива, однако фактический объем его производства составляет около 17 %. Дефицит связан с тем, что для получения низкозастывающих дизельных топлив необходимо снижать конец кипения исходной дизельной фракции до 300–320 °С для зимнего с потерей 10 % потенциала и до 280 °С для арктического дизельных топлив с потерей 20 % потенциала [2, 3].

Для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив применяют следующие способы [4]:

— снижение конца кипения дизельной фракции, что приводит к снижению выхода дизельного топлива;

— смешивание дизельного топлива с керосиновой фракцией, но это требует гидроочистки керосина;

— удаление n -алканов методом экстрактивной кристаллизации — процесс периодический, а качество парафина низкое;

— добавление депрессорно-диспергирующих присадок, что малоэффективно для снижения температуры помутнения дизельного топлива;

— каталитическая гидроизодепарафинизация, требующая применения дорогостоящих катализаторов, содержащих металлы платиновой группы;

— каталитическая гидродепарафинизация, не требующая применения дорогостоящих катализаторов, при которой получают дизельные топлива с удовлетворительными низкотемпературными свойствами, но их выход снижается на 10–20 %, а цетановое число до уровня 40–42 [5].

Процесс каталитической гидродепарафинизации наиболее предпочтителен, поэтому цель настоящей работы заключается в изучении влияния объемной скорости подачи сырья в реакции гидродепарафинизации, проводимой с использованием синтезированного и

импортного промышленного катализаторов, на выход и низкотемпературные свойства дизельного топлива.

Экспериментальная часть

Для получения синтезируемого катализатора КТ-ДЕП-1 сначала путем ионного обмена готовили активную H^+ -форму цеолита ZSM-5, обладающего мольным соотношением SiO_2/Al_2O_3 , равным 200. Обмен проводили в водном растворе нитрата аммония при температуре 80–90 °С, соотношении катионов NH_4^+ в растворе и катионов Na^+ в цеолите $G = 1,5$ г-экв/г-экв и продолжительности обработки 1 ч. Количество обработок 3. Затем цеолит промывали дистиллированной водой, высушивали и прокаливали в атмосфере воздуха при температуре 540–650 °С в течение 4–6 ч.

При приготовлении катализатора в качестве связующего вещества использовали гидроксид алюминия со структурой псевдобемита ($AlOOH$), который после прокалки превращался в $\gamma-Al_2O_3$. Псевдобемит, производимый в ООО «ИСХЗК» (г. Ишимбай), синтезировали гидратацией продукта термохимической активации $Al(OH)_3$ (гиббсита).

Катализатор КТ-ДЕП-1 готовили следующим образом: псевдобемит смешивали с цеолитом H^+ZSM-5 , а затем смесь перемешивали до однородного состояния. Смешение осуществляли в следующем соотношении: псевдобемит : H^+ZSM-5 , масс. %, равном 25:75, считая на абсолютно сухое вещество. Смесь формовали в гранулы методом экструзии, высушивали и прокаливали в атмосфере воздуха при температуре 540–650 °С в течение 4–6 ч. После прокаливания гранулы пропитывали по водопоглощению расчетным количеством водного раствора нитрата никеля так, чтобы содержание никеля в катализаторе КТ-ДЕП-1 и импортном промышленном катализаторе, мольное соотношение SiO_2/Al_2O_3 цеолита в котором — 60, было одинаковым и составляло 2,7 масс. %. Затем катализатор КТ-ДЕП-1 высушивали и прокаливали в атмосфере воздуха при $T = 540-600$ °С в течение 4–6 ч.

Каталитические свойства синтезированного и импортного промышленного катализаторов изучали в процессе получения низкозастывающего дизельного топлива на лабораторной установке, оборудованной реактором проточного типа. Условия испытаний: температура 340 °С; давление 3,4 МПа; объемная скорость 3 и 6 ч⁻¹; объемное соотношение

водород/сырье 1000/1. В качестве сырья использовали прямогонную дизельную фракцию с установки ЭЛОУ-АВТ ООО «Газпром нефтехим Салават» (таблица 1).

Активность катализаторов гидродепарафинизации оценивали по следующим параметрам:

- выход газообразных продуктов реакции: C_1-C_4 (в пересчете на сырье);
- выход жидких продуктов реакции фракции: начало кипения — 180 °С; 180 °С — конец кипения (в пересчете на сырье);
- низкотемпературные свойства жидких продуктов реакции (ПТФ по ГОСТ 22254-92, температура застывания и текучести по ГОСТ 20287-91).

Результаты и их обсуждение

В таблице 2 приведен материальный баланс процесса гидродепарафинизации дизельного топлива при использовании импортного и синтезированного катализаторов. Гидродепарафинизацию проводили в одинаковых условиях, указанных выше, но при различных объемных скоростях подачи сырья.

При использовании катализатора КТ-ДЕП-1 выход газов C_1-C_4 и бензиновой фракции (начало кипения-180 °С), образующихся за счет крекинга углеводородов, значительно меньше, а, соответственно, выход целевой дизельной фракции (180 °С-конец кипения) больше при объемной скорости 3 ч⁻¹ на 7,95 масс. %, а при 6 ч⁻¹ на 8,59 масс. %, чем

Таблица 1. Основные физико-химические свойства сырья

Показатели	Прямогонная углеводородная фракция
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,83
Фракционный состав, °С	
н.к.	140
10 %	201
50 %	272
90 %	337
95 %	348
к.к.	356
Температура застывания, °С	-11
Температура помутнения, °С	-4

Таблица 2. Материальный баланс гидродепарафинизации дизельного топлива

Показатели	Катализатор			
	Импортный		КТ-ДЕП-1	
	Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹			
	3	6	3	6
Взято, масс. %:				
Прямогонная дизельная фракция	100,00	100,00	100,00	100,00
Получено, масс. %:				
Газы C_1-C_4	26,81	11,02	19,74	6,57
Фракция начало кипения-180° С	17,28	22,96	16,40	18,82
Фракция 180 °С-конец кипения	55,91	66,02	63,86	74,61
Итого	100,00	100,00	100,00	100,00

на импортном катализаторе. Это связано с тем, что хотя оба катализатора и содержат в своем составе одинаковое количество цеолита ZSM-5, но мольное соотношение SiO_2/Al_2O_3 цеолита в катализаторе КТ-ДЕП-1 составляет 200, а в импортном — 60. Чем меньше мольное соотношение SiO_2/Al_2O_3 цеолита, тем больше его кислотность, а, следовательно, и каталитическая активность, в том числе в реакциях крекинга и изомеризации углеводородов.

В таблице 3 приведены низкотемпературные свойства продукта гидродепарафинизации — дизельной фракции (180 °С-конец кипения), полученной при использовании импортного и синтезированного катализаторов.

Температуры застывания, текучести и ПТФ при объемной скорости подачи сырья 3 ч⁻¹ ниже, чем при объемной скорости 6 ч⁻¹, как при использовании импортного, так и разработанного катализаторов. Это объясняется тем, что при объемной скорости 3 ч⁻¹ реакции

Таблица 3. Физико-химические свойства гидродепарафинизаторов

Показатели	Катализатор			
	Импортный		КТ-ДЕП-1	
	Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹			
	3	6	3	6
Температура застывания, °С	ниже –65	–57	ниже –65	–49
Температура текучести, °С	ниже –65	–53	—	–45
ПТФ, °С	–49	–26	–33	–18

крекинга и изомеризации углеводородов, приводящие к депарафинизации дизельного топлива, происходят более интенсивно. Низкотемпературные свойства дизельной фракции (180 °С — конец кипения) при использовании катализатора КТ-ДЕП-1, как при объемной скорости 3 ч⁻¹, так и 6 ч⁻¹, хуже, чем на импортном катализаторе. Это связано с молярным соотношением SiO₂/Al₂O₃ цеолита ZSM-5 в

катализаторах и, как следствие, меньшей каталитической активностью КТ-ДЕП-1.

Выводы

Выполненный комплекс исследований показывает, что синтезированный катализатор КТ-ДЕП-1 обеспечивает более высокий выход целевой дизельной фракции (180 °С — конец кипения), но худшие низкотемпературные свойства, как при объемной скорости 3 ч⁻¹, так и 6 ч⁻¹, чем импортный катализатор.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кинзуль А.П., Хандархаев С.В., Писаренко Н.О. Совершенствование технологии производства низкозастывающих дизельных топлив // Мир нефтепродуктов. 2012. № 8. С. 7–11.

2. Митусова Т.Н. Дизельные топлива. От разработки и испытаний до нормативных документов на промышленное производство // Химия и технология топлив и масел. 2014. № 5. С. 28–30.

3. Афанасьев И.П., Лебедев Б.Л., Ишмурзин А.В. Мониторинг процесса депарафинизации дизельного топлива и реактивации катализатора SGK-1 // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. № 4. С. 18–22.

4. Афанасьев И.П., Алексеев С.З., Ишмурзин А.В. Разработка промышленной технологии производства зимнего дизельного топлива при последовательном совмещении процессов депарафинизации на катализаторе SGK-1 и гидрообессеривания на катализаторе КГУ-950 // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. № 4. С. 3–6.

5. Митусова Т.Н., Калинина М.В., Полина Е.В. Снижение температуры помутнения дизельного топлива за счет применения специальной присадки // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 2. С. 18–20.

produktov — World of Oil Products, 2012, No. 8, pp. 7–11. [in Russian].

2. Mitusova T.N. Dizel'nye topliva. Ot razrabotki i ispytaniy do normativnykh dokumentov na promyshlennoe proizvodstvo [Diesel Fuels. From Development and Testing to Normative Documents for Commercial Production]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel — Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2014, No. 5, pp. 28–30. [in Russian].

3. Afanas'ev I.P., Lebedev B.L., Ishmurzin A.V. Monitoring protsessa deparafinizatsii dizel'nogo topliva i reaktivatsii katalizatora SGK-1 [Monitoring of the Diesel Fuel Dewaxing Process and SGK-1 Catalyst Reactivation]. *Neftepererabotka i neftekhimiya — Oil Refining and Petrochemistry*, 2014, No. 4, pp. 18–22. [in Russian].

4. Afanas'ev I.P., Alekseev S.Z., Ishmurzin A.V. Razrabotka promyshlennoi tekhnologii proizvodstva zimnego dizel'nogo topliva pri posledovatel'nom sovmeshchenii protsessov deparafinizatsii na katalizatore SGK-1 i gidroobesserivaniya na katalizatore KGU-950 [Development of Industrial Technology for the Production of Winter Diesel Fuel with Sequential Combination of Dewaxing Processes on the SGK-1 Catalyst and Hydrodesulfurization on the KGU-950 Catalyst]. *Neftepererabotka i neftekhimiya — Oil Refining and Petrochemistry*, 2014, No. 4, pp. 3–6. [in Russian].

5. Mitusova T.N., Kalinina M.V., Polina E.V. Snizhenie temperatury pomutneniya dizel'nogo topliva za schet primeneniya spetsial'noi prisadki [Reducing the Cloud Point of Diesel Fuel through the Use of Special Additives]. *Neftepererabotka i neftekhimiya — Oil Refining and Petrochemistry*, 2005, No. 2, pp. 18–20. [in Russian].

REFERENCES

1. Kinzul' A.P., Khandarkhaev S.V., Pisarenko N.O. Sovershenstvovanie tekhnologii proizvodstva nizkozastyvayushchikh dizel'nykh topliv [Improvement of Production Technology of Waxy Diesel Fuels]. *Mir nefte-*

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ ABOUT THE AUTHORS

Павлов Михаил Леонардович, доктор химических наук, профессор, заместитель начальника Научно-технического центра по научной части «Газпром нефтехим Салават», г. Салават, Российская Федерация

Mikhail L. Pavlov, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Deputy (Head of Scientific Department) Head of Scientific and Technical Center, Gazprom neftehim Salavat, Salavat, Russian Federation

e-mail: 28pml@snos.ru

Басимова Рашида Алмагиевна, кандидат химических наук, начальник лаборатории нефтехимических процессов Научно-технического центра «Газпром нефтехим Салават», г. Салават, Российская Федерация

Rashida A. Basimova, Candidate of Chemical Sciences, Head of Petrochemical Reactions Laboratory of Scientific and Technical Center, Gazprom neftehim Salavat, Salavat, Russian Federation

e-mail: 70bra@snos.ru

Каримов Роман Айратович, магистрант кафедры химико-технологических процессов, УГНТУ, филиал, г. Салават, Российская Федерация

Roman A. Karimov, Undergraduate Student of Chemical Technology Process Department, USPTU, Branch, Salavat, Russian Federation

e-mail: rkarimov91@gmail.com