

ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

И.А. Богданов, А.А. Алтынов, М.В. Киргина

Научный руководитель - доцент ОХИ ШПР ТПУ М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

На сегодняшний день наиболее крупнотоннажными продуктами, производимыми нефтеперерабатывающей промышленностью, являются моторные топлива. Требования к качеству и свойствам топлив системно ужесточаются, что влечет за собой необходимость модернизации и оптимизации процессов их производства, а также разработки новых методов и подходов в области промышленного катализа.

В последние несколько лет наблюдается тенденция повышения спроса на дизельное топливо, в том числе топливо зимних и арктических марок. Поэтому особенно важным является развитие процессов вторичной переработки, позволяющих улучшать низкотемпературные свойства данного нефтепродукта. С этой точки зрения наиболее перспективным представляется применение процессов облагораживания на цеолитных катализаторах, набирающих все большую популярность. Цеолиты представляют собой микропористые алюмосиликаты, которые нашли множество промышленных применений благодаря ряду преимуществ, таких как низкие капитальные вложения и эксплуатационные расходы, взрыво- и пожаробезопасность, высокая активность и низкая чувствительность к качеству сырья и каталитическим ядам [1-2, 5-6].

В данной работе было проведено исследование с целью определения целесообразности и эффективности использования цеолитного катализатора для облагораживания дизельного топлива – улучшения его низкотемпературных и эксплуатационных характеристик.

В Таблице 1 представлены фракционный состав (ФС), основные физико-химические и низкотемпературные характеристики исходного образца прямогонного дизельного топлива используемого в качестве сырья для облагораживания на цеолитном катализаторе ($T_{н.к.}$ – температура начала кипения, $T_{п}$ – температура помутнения, ПТФ – предельная температура фильтруемости, T_3 – температура застывания).

Таблица 1

Характеристики образца прямогонного дизельного топлива

Характеристика	Значение	Характеристика	Значение
$T_{н.к.}, ^\circ\text{C}$	134	Плотность при 15 $^\circ\text{C}$, кг/м ³	836,5
ФС _{10%} , $^\circ\text{C}$	183	Динамическая вязкость при 20 $^\circ\text{C}$, мПа·с	3,455
ФС _{50%} , $^\circ\text{C}$	263	Кинематическая вязкость при 20 $^\circ\text{C}$, мм ² /с	4,148
ФС _{90%} , $^\circ\text{C}$	342	$T_{п}, ^\circ\text{C}$	-4
Цетановый индекс	49,2	ПТФ, $^\circ\text{C}$	-9
Содержание серы, мг/кг	3911	$T_3, ^\circ\text{C}$	-16

Из данных, представленных в Таблице 1, видно, что рассматриваемый образец прямогонного дизельного топлива отличается высоким содержанием серы и плохими низкотемпературными свойствами (по значению ПТФ может быть отнесен только к марке Л (летнее) дизельного топлива, согласно требованиям [3]).

Процесс облагораживания на цеолитном катализаторе проводился на лабораторной каталитической установке при температуре 375 $^\circ\text{C}$, давлении 3,5 МПа и расходе сырья 0,5 мл/мин.

В Таблице 2 представлены основные физико-химические свойства, а также низкотемпературные и эксплуатационные характеристики полученного продукта.

Таблица 2

Характеристики полученного продукта

Характеристика	Значение	Характеристика	Значение
$T_{н.к.}, ^\circ\text{C}$	39	Плотность при 15 $^\circ\text{C}$, кг/м ³	835,0
ФС _{10%} , $^\circ\text{C}$	123	Динамическая вязкость при 20 $^\circ\text{C}$, мПа·с	1,803
ФС _{50%} , $^\circ\text{C}$	254	Кинематическая вязкость при 20 $^\circ\text{C}$, мм ² /с	2,167
ФС _{90%} , $^\circ\text{C}$	356	$T_{п}, ^\circ\text{C}$	ниже -70
Цетановый индекс	46,3	ПТФ, $^\circ\text{C}$	-51
Содержание серы, мг/кг	3741	$T_3, ^\circ\text{C}$	ниже -70

Из полученных результатов следует, что полученный продукт по сравнению с исходным прямогонным дизельным топливом характеризуется меньшей плотностью (снижение на 1,5 кг/м³), меньшей динамической вязкостью (снижение на 1,652 мПа·с), меньшей кинематической вязкостью (снижение на 1,981 мм²/с), а также меньшим содержанием серы (снижение на 170 мг/кг). Также полученный продукт характеризуется более низкой $T_{н.к.}$ и ФС_{50%}, что свидетельствует о протекании реакций крекинга с образованием более легких углеводородов, помимо этого у полученного продукта снизилось значение ЦИ (на 2,9 пунктов).

Кроме того, облагораживание на цеолите позволило значительно улучшить низкотемпературные свойства топлива, так ПТФ продукта по сравнению с сырьем снизилась на 42 $^\circ\text{C}$, температура застывания снизилась более чем на 54 $^\circ\text{C}$, а температура помутнения более чем на 66 $^\circ\text{C}$.

Из результатов, представленных в Таблице 2, следует, что полученный продукт по всем характеристикам соответствует требованиям [3], предъявляемым к марке дизельного топлива З (зимнее), а по низкотемпературным свойствам марке А (арктическое).

Важно отметить, что использование цеолитного катализатора снижает содержание серы в продукте, однако не позволяет достичь значений для соответствия требованиям [4], поэтому для полученного продукта требуется дополнительно проводить гидроочистку.

Таким образом, из полученных результатов можно заключить, что облагораживание дизельных топлив на цеолитном катализаторе является эффективным и перспективным процессом, позволяющим значительно улучшить низкотемпературные свойства продукта.

Литература

1. Алтынов А.А., Богданов И.А., Белинская Н.С., Попок Е.В., Киргина М.В. Производство автомобильных бензинов с использованием стабильного газового конденсата и продуктов процесса «Цеоформинг» в качестве смесевых компонентов // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2019. – № 2. – С. 217-242.
2. Восмериков А.А., Восмерикова Л.Н., Данилова И.Г., Восмериков А.В. Получение ароматических углеводородов из С3, С4-алканов на цеолитных катализаторах // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2019. – Т. 12. – № 1. – С. 144-154.
3. ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru>. – Дата обращения: 20.12.2019 г.
4. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru> – Дата обращения 20.12.2019 г.
5. Трапезникова Е.Ф., Смольникова Т.В., Хафизова С.Р., Николаева Т.В., Нурисламова Р.Р. Перспектива применения цеолитсодержащих катализаторов в процессе алкилирования // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2018. – № 4. – С. 117-143.
6. Шавалеев Д.А., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Фаттахов М.М. Синтез и исследование физико-химических и каталитических свойств катализаторов на основе цеолита HZSM-5 // Башкирский химический журнал. – 2019. – Т. 26. – № 3. – С. 22-25.

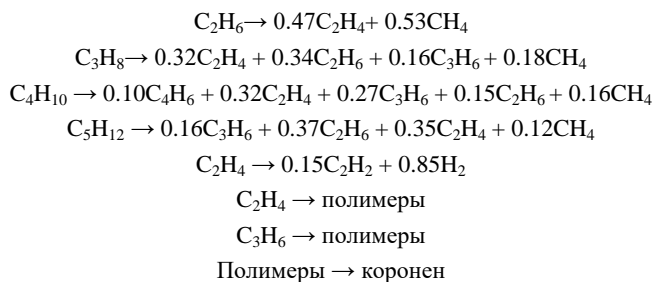
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА

А.А. Бунаев, И.О. Долганова, И.М. Долганов, Э.Д. Иванчина, М.Н. Чернышов, М.Ю. Межова
 Научный руководитель - к.т.н., научный сотрудник Долганова И.О.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Для широкого спектра процессов используемых в нефтехимической отрасли пиролиз углеводородов является одним из основных крупнотоннажных процессов, формирующих их сырьевую базу. На сегодняшний день разработки направленные на усовершенствование проведения процесса пиролиза ведутся в двух основных направлениях [2]. Во-первых, проводится модернизация самой технологии пиролиза – проводится техническое перевооружение существующих установок и проектирование новых с использованием новых разработок. Во-вторых, создаются математические модели для поиска оптимальных режимов ведения процесса. При этом наибольший интерес вызывает создание детерминированных моделей, поскольку они позволяют провести многосторонний анализ процесса, что поможет сформировать определенную стратегию оптимизации [4].

Анализ процесса пиролиза углеводородного сырья был выполнен с помощью кинетической модели, предложенной Жоровым Ю., Васильевой Н.И. и Панченковым Г.М [3]. Таким образом, модель кинетики процесса пиролиза состоит из 8 реакций, приведенных ниже, в которых задействованы 12 компонентов.



Несмотря на то, что полученная модель основывается на достаточно упрощенной схеме реакций, она, тем не менее, дает возможность получить расчётные данные по концентрациям основных компонентов рассматриваемой углеводородной смеси в широком диапазоне температур.

Соответственно, математическая модель кинетики пиролиза включает в себя, во-первых, систему из 7 экспоненциальных алгебраических уравнений для расчета констант скоростей соответствующих реакций [5]:

$$K_j = K_{0j} \cdot P_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right), j \in \{1, \dots, 7\},$$

где K_j – константа скорости реакции j , c^{-1} , K_j – предэкспоненциальный множитель, c^{-1} , P_0 – давление процесса, атм, E_j – энергия активации реакции j , Дж/моль, T – температура процесса, °К.