

4. Ochterski J.W. Thermochemistry in Gaussian. 2000. 19 p.

ПЕРЕРАБОТКА ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА НА ЦЕОЛИТЕ ТИПА ZSM-5

Мартьянова Е.И., Богданов И.А.

Научный руководитель - инженер-исследователь И.А. Богданов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В связи с климатическими особенностями Российской Федерации, а также с активным освоением северных территорий, спрос на зимние и арктические марки дизельного топлива стабильно растет [1]. Однако, объем производимого низкозастывающего дизельного топлива значительно уступает спросу на данный нефтепродукт. Так, объем производимого дизеля зимней и арктической марок составляет 17 % от общего объема производимого топлива, а потребность в данных марках – 30 % [3]. В то же время в разработку вовлекается все больше тяжелых нефтей, с высоким содержанием парафиновых углеводородов, что делает задачу поиска оптимального процесса получения качественных, низкозастывающих моторных топлив крайне актуальной.

Основное влияние на низкотемпературные свойства дизельных топлив оказывает их состав. Содержание в дизеле длинноцепочечных нормальных парафиновых углеводородов приводит к застыванию топлива даже при незначительном снижении температуры, также кристаллизация н-парафинов является причиной забивания фильтрующих элементов в двигателе. На сегодняшний день выделяют несколько методов улучшения низкотемпературных свойств топлив: использование низкотемпературных присадок, снижение содержания тяжелых фракций, а также процессы каталитической переработки топлива.

Использование низкотемпературных присадок является наиболее оперативным и экономически выгодным методом улучшения низкотемпературных свойств топлив. Но эффективность действия депрессорных присадок сильно зависит от состава топлива, что предполагает проведение ряда экспериментальных исследований для подбора оптимальной концентрации присадки для каждой партии топлива, что значительно ограничивает применимость данного метода.

Путем облегчения фракционного состава дизельного топлива можно добиться уменьшения содержания в его составе тяжелых, легко кристаллизующихся н-парафинов, но вместе с тем снижается глубина переработки сырья, а также объем выработки моторных топлив.

Выделяют еще одну группу методов улучшения низкотемпературных свойств топлив – каталитическую переработку. В процессе каталитической депарафинизации (гидродепарафинизации) происходит выборочное удаление н-парафинов из состава топлива, однако, при реализации процесса используются катализаторы, содержащие благородные металлы, а также водородсодержащий газ, что делает данный процесс не рентабельным для использования на небольших нефтеперерабатывающих заводах в условиях отдаленных территорий.

Исходя из всего вышесказанного перспективным видится поиск оптимального метода улучшения низкотемпературных свойств топлив, который будет удовлетворять как современным технологическим, так и экономическим требованиям.

Авторами работы на лабораторной каталитической установке был реализован процесс переработки прямогонных дизельных фракций на цеолитном катализаторе типа ZSM-5. Цеолиты становятся все более популярными катализаторами, применяемыми во многих технологических процессах, в частности, в процессах нефтепереработки, а также нефте- и газохимии, тонком органическом синтезе. Катализаторы на основе цеолита, используются при получении высокооктановых компонентов и моторных топлив из углеводородного сырья [2]. Также известны работы, описывающие применение цеолитов для углекислотной конверсии метана в синтез-газ [6], в процессах каталитического крекинга [7].

Целью данной работы является оценка эффективности переработки прямогонных дизельных фракций различного углеводородного состава на цеолитном катализаторе типа ZSM-5.

Сырьем для процесса выступили два образца прямогонных дизельных фракций, полученных из нефтей различных месторождений Российской Федерации. Процесс проводился при следующих технологических параметрах: температура процесса 375 °С, давление 0,35 МПа, объемная скорость подачи сырья 0,5 мл/мин.

Продуктам были присвоены шифры ПР1 и ПР2. Для исходного сырья и полученных продуктов переработки определялся групповой состав согласно методике, приведенной в [5]. Полученные результаты представлены на Рисунках 1 и 2.

Исходя из полученных данных видно, что в результате переработки дизельных фракций содержание парафиновых углеводородов в составах продуктов значительно снижается: для ПР1 содержание парафинов снизилось на 13,99 % мас., для ПР2 – на 27,17 % мас. Снижение содержания парафиновых углеводородов в составах полученных продуктов обусловлено реакциями, протекающими на кислотных центрах цеолитного катализатора: при контакте молекул парафинов с кислотными центрами катализатора, образуется ион карбония, запуская процесс крекинга. При крекинге из длинноцепочечных парафинов образуются углеводороды с меньшим числом атомов углерода в цепи, также происходит процесс их изомеризации и образования олефинов. Образующиеся олефины повторно взаимодействуют с активными центрами катализатора, в результате чего образуются диены. При взаимодействии диенов (алифатических, ациклических, ароматических и гетероциклических диенов, в частности) с диенофилами, в качестве которых могут выступать ненасыщенные соединения, по реакции Дильса-Альдера образуются нафтеновые углеводороды [4].

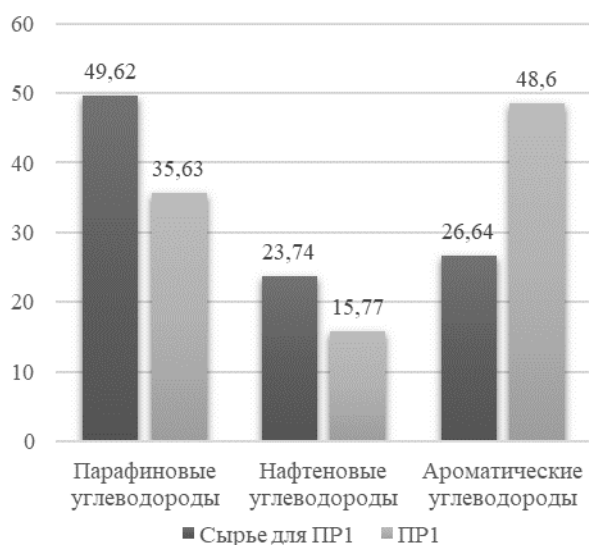


Рис. 1 Групповой состав PP1 и сырья переработки, % мас.

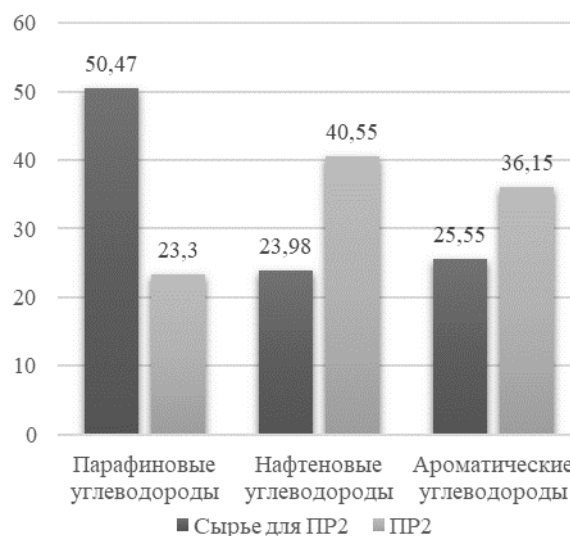


Рис. 2 Групповой состав PP2 и сырья переработки, % мас.

Из полученных результатов видно, что для PP1 характерно снижение содержания нафтенновых углеводородов (на 7,97 % мас.), а для PP2 содержание нафтеннов увеличилось (на 16,57 % мас.), что свидетельствует о том, что преобладающие в составе сырья для PP2 парафиновые углеводороды, наиболее способны образовывать диены, из которых по реакции диенового синтеза образуются стабильные нафтенновые углеводороды. Одновременно с этим у обоих продуктов увеличилось содержание ароматических углеводородов, при чем для PP1 в большей степени. Это связано с протеканием реакций перераспределения водорода с образованием ароматических углеводородов.

Данные тенденции характеризуют проведенный процесс переработки на цеолитном катализаторе типа ZSM-5 как перспективный в качестве метода для улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива, так как количество парафиновых углеводородов, определяющих низкотемпературные свойства топлива, снижается для обоих продуктов, полученных из сырья различного состава.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90156.

Литература

1. Статистика. Производство дизельного топлива. Официальный сайт Министерства энергетики Российской Федерации [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://minenergo.gov.ru>.
2. Восмерилов, А.В., Катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов для процессов получения высокооктановых компонентов и моторных топлив из углеводородного сырья [Текст] / А.В. Восмерилов // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2007. – № 4. – С. 31-32.
3. Павлов, М.Л., Влияние условий гидродепарафинизации на выход и низкотемпературные свойства дизельного топлива [Текст] / М.Л. Павлов, Р.А. Басимова, Р.А. Каримов // Нефтегазовое дело. 2019. – № 2. – С. 134-138.
4. Органикум: Практикум по органической химии [Текст] / В.М. Потапова, С.В. Пономарева – М. Мир, 1979. – 453 с.
5. Определение группового и структурно-группового составов нефтяных фракции: Методические указания к лабораторной работе для студентов химико-технологического факультета [Текст] / О.С. Сухинина, А.И. Левашова – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 22 с.
6. Рустамова, С.Т., Использование природного цеолита – клиноптилолита для создания катализаторов углекислотной конверсии метана в синтез-газ / С.Т. Рустамова, Н.И. Аббасова, М.М. Ахмедов, А.И. Талыблы, А.И. Агаев, А.М. Гейдарова // Химическая промышленность сегодня. 2010. – № 1. – С. 9-13.
7. Чудинов А.Н., Денисламова Е.С., Кожевников Д.Н. Сравнительная оценка параметров и активности цеолитных катализаторов крекинга в псевдооживленном слое // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2017. № 4. С. 171-186.