ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ПРЯМОГОННОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ НА СОСТАВ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ

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

Томский политехнический университет, г. Томск

Активное освоение арктических территорий и климат Российской Федерации в целом, обуславливают ежегодно растущую потребность рынка страны в низкосазывающих марках дизельного топлива. Существующие технологии производства зимних и арктических дизельных топлив, как правило, основываются на использовании зарубежных катализаторов, содержащих благородные металлы и требуют подачи водородосодержащего газа. Таким образом, актуальной задачей является создание новых технологий производства низкосазывающих дизельных топлив, не требующих вовлечения водородосодержащего газа и использующих более доступные катализаторы.

Целью данной работы является исследование влияния температуры процесса переработки прямогонной дизельной фракции на цеолитном катализаторе без вовлечения водородосодержащего газа на состав и характеристики получаемых продуктов.

В данной работе на лабораторной каталитической установке реализован процесс переработки прямогонной дизельной фракции на цеолитном катализаторе структурного типа ZSM-5 без вовлечения водородосодержащего газа в интервале изменения температур 375–475 °С. Для исходной прямогонной дизельной фракции и полученных продуктов переработки исследован групповой углеводородный состав, физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики. Проведена оценка соответствия характеристик полученных продуктов требованиям действующих стандартов. Рассмотрены возможные направления превращений углеводородов, входящих в состав дизельных фракций, в процессе переработки на цеолитном катализаторе. Установлено, что в интервале 375–475 °С оптимальной температурой процесса переработки на цеолитном катализаторе, позволяющей получить арктическое дизельное топливо, не требующее дополнительного компаундирования и удовлетворяющее требованиям действующих стандартов, в части основных эксплуатационных характеристик является температура 375 °С (при давлении процесса 0,35 МПа и объемной скорости подачи сырья 3 ч⁻¹).

Ключевые слова: цеолитный катализатор, дизельное топливо, низкотемпературные свойства, предельная температура фильтруемости, переработка, Арктика.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы внимание мирового сообщества направлено на разработку и эксплуатацию Арктических территорий. Географическое расположение Российской Федерации позволяет охватить весь спектр работ, связанных с добычей углеводородов, как на шельфе, так и на материковой части Арктики. С 2013 года в Российской Федерации утверждена «Стратегия развития Арктической зоны и обеспечения национальной безопасности на период до 2020 года» [1]. Площадь суши в арктических владениях Российской Федерации составляет 3 млн кв. км [2]: огромные территории подразумевают развитую логистическую систему, которая включает не только трубопроводный транспорт углеводородов, но и перемещение автотранспорта. Мировые тенденции прогнозируют переориентацию спроса с бензинового топлива на дизельное. Однако в Российской Федерации при доле производства дизельных топлив зимних и арктических марок не более 17 % от общего объема производства дизельного топлива, потребность в данных марках составляет не менее 30 % [3]. Качественные

дизельные топлива, особенно зимней и арктической марок, невозможно получать без использования каталитических процессов, благодаря которым обеспечиваются требуемые эксплуатационные и физико-химические характеристики. Основным показателем качества для данных марок дизельного топлива является предельная температура фильтруемости (ПТФ): ее значения согласно [4] не должны подниматься выше -25 °С для зимних марок и -45 °С – для арктических.

Среди каталитических методов улучшения низкотемпературных свойств топлив наиболее эффективными, не влекущими за собой потерю нефтепродукта, являются процессы так называемой каталитической депарафинизации, а именно каталитическая гидродепарафинизация, гидрокрекинг, гидроизомеризация [5]. Данные процессы направлены на избирательное удаление н-парафинов для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив, авиационных топлив, а также базовых компонентов смазочных масел. Выход целевого продукта в этих процессах, как правило, достигает 90–95 % [6]. В процессах селективного

гидрокрекинга длинноцепочечных парафинов используются бифункциональные катализаторы, которые помимо содержания в своём составе благородных металлов, в большинстве своем являются импортными продуктами: оба этих фактора значительно увеличивают стоимость их использования. Из-за содержания в своем составе благородных металлов катализаторы гидродепарафинизации также являются чувствительными к каталитическим ядам, что подразумевает предварительную очистку сырья от соединений серы и азота [7]. В процессах гидродепарафинизации для поддержания давления в реакторах используется водородсодержащий газ, в связи с чем для реализации процесса необходимо содержание водородного хозяйства. Исходя из всего вышесказанного, можно сделать вывод, что процесс практически не реализуем в условиях отдаленных территорий и на небольших нефтеперерабатывающих предприятиях [8].

На сегодняшний день перспективным видится поиск и реализация процесса переработки без вовлечения водородсодержащего газа и использования катализаторов, содержащих благородные металлы.

Первоочередной задачей является поиск доступного катализатора, который бы мог выступить экономически выгодной альтернативой катализаторам гидродепарафинизации. Сегодня, подавляющее большинство нефтеперерабатывающих предприятий, так или иначе, используют в различных процессах цеолитные катализаторы [9]. Цеолитные катализаторы используются для получения высокооктановых бензинов из бензиновых фракций различного происхождения [10], стабильных газовых конденсатов [11], в процессах каталитического крекинга [12]. Данные катализаторы сохраняют лидирующие позиции в нефтепереработке по экономическим и эксплуатационным показателям: цеолиты, как правило, разрабатываются на основе экологически чистой системы и не содержат драгоценных и тяжелых металлов.

Важной частью для всех химико-технологических процессов является поиск наиболее оптимальных технологических параметров реализации процесса, в случае каталитических процессов нефтепереработки наиболее важен поиск оптимальной температуры процесса. Ранее авторами была показана возможность использования цеолитного катализатора марки КН-30, структурного типа ZSM-5 для улучшения характеристик прямогонного дизельного топлива [13].

Целью данной работы является исследование влияния температуры процесса переработки прямогонной дизельной фракции на цеолитном катализаторе структурного типа ZSM-5 на состав и характеристики получаемых продуктов.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования в работе является полученный на установке атмосферной перегонки нефти образец прямогонной дизельной фракции. Данный образец использовался в качестве сырья для реализации процесса переработки на цеолитном катализаторе.

В качестве катализатора был использован цеолитный катализатор марки КН-30, производства ПАО «Новосибирский завод химических концентратов» [14].

Данный катализатор является катализатором структурного типа ZSM-5, массовая доля цеолита в готовом катализаторе составляет не менее 80 % мас. Относительно традиционных катализаторов, используемых для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив, катализатор КН-30 обладает рядом существенных преимуществ, таких как экологичность, отсутствие в составе благородных и тяжелых металлов, низкая стоимость.

Процесс облагораживания дизельного топлива проводился на проточной лабораторной каталитической установке (рис. 1).

Рис. 1 – Блок-схема каталитической установки

В реакторе с внутренним диаметром 12 мм, неподвижным слоем был размещен катализатор объемом 10 см³ (размер частиц 0,5-1 мм). Катализатор перед проведением испытаний был подвергнут 5-ти часовой прокалке в токе азота при температуре 500°C, данный этап необходим для удаления с поверхности катализатора остаточной влаги и возможных органических загрязнений. Сырье (прямогонная дизельная фракция) подавалось поршневым жидкостным дозировочным насосом в реактор высокого давления, находящийся в термобоксе, после чего полученный продукт направлялся в водный холодильник, а затем в сепаратор высокого давления, в котором отделялись легкие углеводородные газы (стабилизация). После стабилизации жидкий продукт поступал в приемную емкость. Контроль технологических параметров реализации процесса осуществлялся с помощью датчиков давления и многоканального микропроцессорного регулятора температуры. Для определения закономерностей влияния температуры процесса переработки на

цеолитном катализаторе на характеристики и состав получаемых продуктов был проведён ряд испытаний в условиях варьирования температуры и постоянства прочих технологических параметров (давление 0,35 МПа, объемная скорость подачи сырья 3 ч⁻¹). Температура процесса варьировалась от 375 до 475 °С с шагом 50 °С.

Определение характеристик исходной дизельной фракции и полученных продуктов в работе проводилось с использованием следующих методов и оборудования:

1. Плотность при температуре 15 °С, а также кинематическая и динамическая вязкости при температуре 20 °С были определены на вискозиметре Штанбингера SVM 3000 Anton Paar согласно [15, 16];

3. Цетановый индекс был рассчитан согласно [17], данная методика была выбрана как наиболее точная из расчетных [18].

4. Температура помутнения, предельная температура фильтруемости (ПТФ), температура застывания определялись с использованием термостата жидкостного низкотемпературного КРИО-Т-05-01 и установки для определения предельной температуры фильтруемости согласно [19-21];

Определение состава исходного образца дизельного топлива и полученных продуктов в работе проводилось с использованием следующих методов и оборудования:

1. Фракционный состав определялся на аппарате АРНС-1Э согласно [22];

2. Содержание серы определялось на аппарате «СПЕКТРОСКАН S» согласно [23];

3. Групповой состав определялся анилиновым методом согласно [24];

Результаты определения основных характеристик прямогонной дизельной фракции, а также продуктов её переработки на цеолитном катализаторе, полученных при различных температурах процесса, представлены в табл. 1.

Табл. 1 – Основные характеристики прямогонной дизельной фракции и полученных продуктов переработки

Характеристика	ДФ	П375	П425	П475
Плотность при 15 °С, кг/м ³	836,5	833,0	851,0	851,5
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	4,148	2,167	2,829	2,056
Динамическая вязкость при 20 °С, мПа·с	3,455	1,803	2,398	1,743
Цетановый индекс, пункты	49,2	46,7	44,4	41,8
Температура помутнения, °С	-4	< -70		
ПТФ, °С	-5	-51	-58	-49
Температура застывания, °С	-16	< -70		

ДФ – дизельная фракция; П375 – продукт переработки, полученный при температуре процесса 375 °С; П425 – продукт переработки, полученный при температуре процесса 425 °С; П475 – продукт переработки, полученный при температуре процесса 475 °С.

Результаты определения фракционного и группового составов, содержания серы в прямогонной дизельной фракции, а также в продуктах её переработки на цеолитном катализаторе, полученных при различных температурах процесса, представлены в табл. 2.

Табл. 2 – Состав прямогонной дизельной фракции и полученных продуктов переработки

Характеристика		ДФ	П375	П425	П475
Группа углеводородов, % мас.	Ароматические	25,5	36,2	45,6	39,5
	Парафиновые	50,5	23,3	33,9	20,7
	Нафтеновые и олефиновые	24,0	40,5	20,5	39,8
Содержание серы, мг/кг		3911	3741	3442	2989
Фракционный состав					
Доля отгона, % об.	н.к.	134	39	53	55
	10	183	123	58	138
	20	205	162	178	162
	30	226	191	209	199
	40	245	230	239	234
	50	263	255	260	257
	60	281	281	284	280
	70	299	302	310	309
	80	315	341	339	342
	90	342	356	359	360

Согласно полученным результатам, прямогонная дизельная фракция не соответствует требованиям [4], предъявляемым к ПТФ для зимней и арктической марок дизельного топлива и, не может применяться в качестве топлива в арктических и зимних условиях без использования методов улучшения низкотемпературных свойств.

Плотность дизельной фракции при 15 °С, кинематическая вязкость при 20 °С и цетановый индекс соответствуют требованиям [4], предъявляемым к зимней марке дизельного топлива (не более 863,4 кг/м³; 1,8-5,0 мм²/с; не менее 45 пунктов соответственно). Содержание серы во фракции крайне высоко, что характерно для прямогонных продуктов.

Из представленных в табл. 2 результатов видно, что преобладающей углеводородной группой в прямогонной дизельной фракции являются парафины (более 50 % мас.), при этом содержание ароматических углеводородов, а также суммы нафтенных и олефиновых углеводородов сопоставимо.

По фракционному составу фракция соответствует требованиям [4] (50 % об. перегоняется при температуре не выше 280 °С, 95 % об. перегоняется при температуре не выше 360 °С).

Как можно видеть из результатов, представленных в табл. 1, при увеличении температуры процесса переработки на цеолитном катализаторе с 375 °С до 475 °С наблюдается увеличение плотности продукта (на 18,5 кг/м³); снижение цетанового индекса (на 4,9 пункта) и содержания серы (на 752 мг/кг). При температуре процесса переработки 375 °С наблюдается минимум содержания ароматических углеводородов, а также максимум содержания суммы нафтенных и олефиновых углеводородов. При температуре процесса переработки 425 °С наблюдается минимум ПТФ и содержания суммы нафтенных и олефиновых углеводородов, а также максимум содержания ароматических и парафиновых углеводородов. При температуре процесса переработки 475 °С наблюдается минимум

содержания парафиновых углеводородов, а также максимум плотности и ПТФ.

По ПТФ и кинематической вязкости все полученные продукты соответствуют арктической марке дизельного топлива. По плотности, продукты переработки, полученные при температурах процесса 425 °С и 475 °С, соответствуют только межсезонной марке топлива (не более 863,4 кг/м³), однако по цетановому индексу не соответствуют требованиям [4] (не менее 45 пунктов). Значительное снижение цетанового числа продукта переработки, полученного при температуре процесса 425 °С, обусловлено наиболее высоким содержанием ароматических углеводородов, которые характеризуются низкими цетановыми числами; для продукта переработки, полученного при температуре процесса 475 °С – наиболее низким содержанием парафинов, которые характеризуются высокими цетановыми числами. Наиболее низкое значение ПТФ для продукта переработки, полученного при температуре процесса 425 °С, также объясняется наиболее высоким содержанием в составе данного продукта низкозастигивающих ароматических углеводородов.

Выход жидких продуктов, полученных в ходе процесса составил 96,9 % об. для температуры 375 °С; 89,4 % об. для температуры 425 °С; 86,7 % об. для температуры 475 °С. Снижение выхода жидких продуктов процесса с увеличением температуры обусловлено усилением роли реакций крекинга с образованием углеводородных газов.

Анализируя полученные тенденции с позиции протекающих химических превращений, следует отметить, что образованию нафтенных через диеновый синтез благоприятствуют более низкие температуры (максимум содержания нафтенных – 40,5 % мас. соответствует температуре процесса переработки 375 °С). С повышением температуры до 425 °С реакции перераспределения водорода с образованием ароматических углеводородов начинают преобладать над реакциями образования нафтенных, наблюдается максимум содержания ароматических углеводородов (45,6 % мас.). Максимум содержания парафинов (33,9 % мас.) при температуре процесса переработки 425 °С объясняется образованием парафинов в реакциях перераспределения водорода в олефинах. Дальнейшее повышение температуры до 475 °С приводит к интенсификации реакций крекинга с образованием углеводородных газов (снижение содержания парафинов до 20,7 % мас.), а также согласно [25] к снижению скорости протекания реакций образования как ароматических, так и нафтенных углеводородов, однако скорость реакций диенового синтеза снижается в меньшей степени.

Снижение содержания серы в продуктах переработки с увеличением температуры процесса обусловлено усилением роли реакций перераспределения водорода в олефинах с

образованием ароматических углеводородов и водорода с последующим гидрированием серосодержащих соединений.

Из полученных результатов можно заключить, что в интервале 375-475 °С оптимальной температурой процесса переработки на цеолитном катализаторе, позволяющей получить арктическое дизельное топливо из прямогонной дизельной фракции, не требующее дополнительного компаундирования и удовлетворяющее требованиям [4] в части основных эксплуатационных характеристик, при давлении процесса 0,35 МПа и объемной скорости подачи сырья 3 ч⁻¹, является температура 375 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе исследованы состав и основные характеристики прямогонной дизельной фракции. Согласно полученным результатам, исследуемая фракция не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к низкотемпературным свойствам, и не может быть использована в качестве топлива в зимних и арктических условиях. Преобладающей группой углеводородов в составе исследуемой фракции являются парафины (50,5 % мас.).

2. На лабораторной каталитической установке реализован процесс переработки прямогонной дизельной фракции при температурах 375, 425 и 475 °С, постоянных давлении процесса и объемной скорости подачи сырья. Установлено, что с ростом температуры процесса переработки наблюдается увеличение плотности продукта, снижение цетанового индекса и содержания серы. Максимум содержания суммы нафтенных и олефиновых углеводородов наблюдается при температуре процесса переработки 375 °С, минимум ПТФ, а также максимум содержания ароматических и парафиновых углеводородов наблюдается при температуре процесса переработки 425 °С. Показано, что образованию нафтенных через диеновый синтез благоприятствуют более низкие температуры процесса переработки, повышение температуры до 425 °С благоприятствует протеканию реакции перераспределения водорода с образованием ароматических углеводородов. Снижение содержания серы в продуктах переработки с увеличением температуры процесса обусловлено усилением роли реакций перераспределения водорода с образованием ароматических углеводородов и водорода с последующим гидрированием серосодержащих соединений.

3. Установлено, что в интервале 375-475 °С оптимальной температурой процесса переработки на цеолитном катализаторе, позволяющей получить арктическое дизельное топливо, не требующее дополнительного компаундирования и удовлетворяющее требованиям действующих стандартов, в части основных эксплуатационных

характеристик является температура 375 °С (при давлении процесса 0,35 МПа и объемной скорости подачи сырья 3 ч⁻¹).

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

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Центральное диспетчерское управление Топливно-энергетического комплекса [Электронный ресурс] // Веб-узел журнала «ТЭК России» – 2020. – Режим доступа: http://www.cdu.ru/tek_russia/issue/2020/6/768/.
2. Российское государственное информационное агентство федерального уровня [Электронный ресурс] // Веб-узел форума «Арктика – территория диалога» – 2019. – Режим доступа: <https://tass.ru/info/6312329/>.
3. Павлов, М.Л. Влияние условий гидродепарафинизации на выход и низкотемпературные свойства дизельного топлива / М.Л. Павлов, Р.А. Басимова, Р.А. Каримов // Нефтегазовое дело. – 2019. – № 17. – С. 134-138.
4. ГОСТ 305-2013 Топливо дизельное. Технические условия [Текст]. – Введ. 2015-01-01. – М.: Стандартинформ, 2014. – 11 с.
5. Производство низкозастывающих дизельных топлив на российских НПЗ: состояние и перспективы / Л.Ш. Махмудова [и др.] // Российский химический журнал. – 2017. – №2. – С. 75-97.
6. Исследование влияния утяжеления сырья на выход и низкотемпературные характеристики целевой фракции зимнего дизельного топлива / И.П. Афанасьев [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – № 4. – С. 6-8.
7. Капустин, В.М. Химия и технология переработки нефти [Текст] / В.М. Капустин, М.Г. Рудин. – М.: Химия, 2013. – 496 с.
8. Производство зимнего дизельного топлива в России / Б.Л. Лебедев [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – № 4. – С. 19-27.
9. Татаркина, А.И. Превращение прямогонных бензинов газового конденсата на модифицированных цеолитных катализаторах / А.И. Татаркина, И.С. Хомяков, Т.Н. Волгина // Инновации в науке. – 2014. – № 29. – С. 53-59.
10. Величина, Л.М. Влияние модифицирования цеолита ZSM-5 никелем на его активность и стабильность в процессе изомеризации n-алканов C5-C8 и прямогонной бензиновой фракции нефти / Л.М. Величина, Д.А. Канашевич, А.В. Восмерилов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – № 4. – С. 327-338.
11. Направления превращений углеводородов стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе в условиях проведения цеоформинга / И.А. Богданов [и др.] // Ползуновский вестник. – 2020. – № 3. – С. 60-65.
12. Чудинов, А.Н. Сравнительная оценка параметров и активности цеолитных катализаторов крекинга в псевдоожиженном слое / А.Н. Чудинов, Е.С. Денисламова, Д.Н. Кожевников // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2017. – № 4. – С. 171-186.
13. Получение низкозастывающих дизельных топлив на цеолитном катализаторе типа ZSM-5 / И.А. Богданов [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2020. – Т. 23 – № 9. – С. 68-74.
14. ПАО «НЗХК» [Электронный ресурс] // Веб-узел электрон. дан. – 2020. – Режим доступа: <http://www.ncsr.ru/>.
15. ISO 12185:1996 «Нефть сырая и нефтепродукты. Определение плотности. Метод с применением осциллирующей U-образной трубки» [Электронный ресурс] – Веб-узел электрон. дан. – 2020. – Режим доступа: <https://www.iso.org>.
16. ГОСТ 33-2016 Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости [Текст]. – Введ. 2018-07-01. – М.: Стандартинформ, 2017. – 34 с.

17. ISO 4264 «Petroleum products – Calculation of cetane index of middle distillate fuels by the four variable equation» [Электронный ресурс] – Веб-узел электрон. дан., 2020. – Режим доступа: <https://www.iso.org>.

18. Kirgina M.V., Bogdanov I.A., Altynov A.A., and Belinskaya N.S., “Calculation method for prediction of the cetane index of blended diesel fuels”, Petroleum and Coal, vol. 61, no. 1. – pp. 110-119, Jan. 2019.

19. ГОСТ 5066-2018 Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации [Текст]. – Введ. 2019-07-01. – М.: Стандартинформ, 2013. – 7 с.

20. ГОСТ EN 116-2013 Топлива дизельные и печные бытовые. Метод определения предельной температуры фильтруемости – М.: Стандартинформ, 2013. – 28 с.

21. ГОСТ 20287-91 Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания [Текст]. – Введ. 2015-01-01. – М.: Стандартинформ, 2006. – 9 с.

22. ГОСТ 2177-99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава [Текст]. – Введ. 2001-01-01. – М.: Стандартинформ, 2006. – 23 с.

23. ГОСТ 32139-2013 Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии [Текст]. – Введ. 2014-07-01. – М.: Стандартинформ, 2014. – 18 с.

24. Сухинина, О.С. 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.

25. Рабо, Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Дж. Рабо. – М.: Мир. – 1980. – 422 с.

Богданов Илья Александрович – аспирант, инженер-исследователь Отделения химической инженерии ФГАОУ ВО НИ ТПУ г. Томск, e-mail: bogdanov_ilya@tpu.ru

Алтынов Андрей Андреевич – аспирант, инженер Отделения химической инженерии ФГАОУ ВО НИ ТПУ г. Томск, e-mail: altynov_andrey@tpu.ru

Мартыанова Елена Ивановна – студент Отделения химической инженерии ФГАОУ ВО НИ ТПУ г. Томск, e-mail: eim15@tpu.ru

Киргина Мария Владимировна – кандидат технических наук, доцента Отделения химической инженерии ФГАОУ ВО НИ ТПУ г. Томск, e-mail: mkirgina@tpu.ru

THE EFFECT OF THE PROCESS TEMPERATURE ON THE COMPOSITION AND CHARACTERISTICS OF THE PRODUCTS, OBTAINED BY THE REFINING OF STRAIGHT-RUN DIESEL FRACTION USING THE ZEOLITE CATALYST

I.A. Bogdanov, A.A. Altynov, E.I. Martyanova, M.V. Kirgina

Tomsk Polytechnic University, Tomsk

Abstract – The Russian Federation climate and active development of the Arctic territories determine the annually growing demand of the country's market for low-freezing brands of diesel fuel. The existing technologies for the production of winter and arctic diesel fuels, as a rule, are based on the use of foreign catalysts containing noble metals and require the use of hydrogen-containing gas. Thus, an urgent task is to create new technologies for the production of low-freezing diesel fuels that do not require the involvement of hydrogen-containing gas and use more affordable catalysts.

This work aim is to study the effect of the process temperature on the composition and characteristics of the products, obtained by the refining of straight-run diesel fraction using the zeolite catalyst and without the involvement of hydrogen-containing gas.

In this work, on a laboratory catalytic unit, the process of refining a straight-run diesel fraction on a zeolite catalyst of the ZSM-5 structural type without involving a hydrogen-containing gas in the temperature range of 375-475 °C is implemented. The group hydrocarbon composition, physicochemical properties, and operational characteristics are investigated for the initial straight-run diesel fraction and the obtained products. An assessment of the compliance of the characteristics of the obtained products with the requirements of the current standards is made. Possible directions of included in the composition of diesel fractions hydrocarbons transformations, during its processing on a zeolite catalyst, are considered. It is established that in the range of 375-475 °C, the most optimal temperature for the implementation of the refining process on a zeolite catalyst is 375 °C (at a process pressure of 0.35 MPa, and feedstock space velocity of 3 h⁻¹). Refining at this temperature makes it possible to obtain arctic diesel fuel that does not require additional compounding, and meets the requirements of current standards in terms of the main operational characteristics.

Index terms: zeolite catalyst, diesel fuel, low-temperatures properties, cold filter plugging point, processing, Arctic.

REFERENCES

1. Central Dispatch Office of the Fuel and Energy Complex, Web site of the journal "The fuel and energy sector of Russia" [Electronic resource] – The access mode: http://www.cdu.ru/tek_russia/issue/2020/6/768/.
2. Forum "Arctic - Territory of Dialogue", Russian state news agency of the federal level [Electronic resource] – The access mode: <https://tass.ru/info/6312329/>.
3. Pavlov, M.L. Influence of hydrodewaxing conditions on the yield and low-temperature properties of diesel fuel [Text] / M.L. Pavlov, R.A. Basimova, R.A. Karimov // Petroleum engineering. – 2019. – №17, p. 134-138.
4. GOST 305-2013 "Diesel fuel. Technical conditions" – M: Standartinform, 2014. – 11 p.
5. Mahmudova, L.Sh. Production of low-solidifying diesel fuels at Russian refineries: state and prospects [Text] / L.Sh. Mahmudova // Russian chemical journal. – 2017. – № 2, p. 75-97.
6. Afanasiev, I.P. Investigation of the influence of raw material weighting on the yield and low-temperature characteristics of the target fraction of winter diesel fuel [Text] / I.P. Afanasiev // Refining and petrochemicals. – 2015. – № 4, p. 6-8.
7. Kapustin V.M., Rudin M.G. Chemistry and technology of oil refining. – M.: Khimiya, 2013. – 496 p.
8. Lebedev, B.L. Winter diesel fuel production in Russia [Text] / B.L. Lebedev // Refining and petrochemicals. – 2015. – № 4, p. 19-27.
9. Tatarkina, A.I. Conversion of straight-run gasolines of gas condensate on modified zeolite catalysts [Text] / A.I. Tatarkina, I.S. Khomyakov, T.N. Volgina // Innovation in Science. – 2014. – № 29. – p. 53-59.
10. Velichkina, L.M. The effect of modification of zeolite ZSM-5 with nickel on its activity and stability during isomerization of n-alkanes C5-C8 and straight-run gasoline fraction of oil [Text] / L.M. Velichkina, D.A. Kanashevich, A.V. Vosmerikov // Chemistry for Sustainable Development. – 2015. – № 4, p. 327-338.
11. Bogdanov, I.A. Directions of conversions of hydrocarbons of stable gas condensate on a zeolite catalyst under conditions of zeoforming [Text] / I.A. Bogdanov // Polzunovsky Bulletin. – 2020. – № 3. – p. 60-65.
12. Chudino, A.N. Comparative evaluation of parameters and activity of zeolite catalysts for cracking in a fluidized bed [Text] / A.N. Chudinov, E.S. Denislamova, D.N. Kozhevnikov // Bulletin of the Perm National Research Polytechnic University. Chemical technology and biotechnology. – 2017. – № 4. – p. 171-186.
13. Bogdanov, I.A. Production of low-solidifying diesel fuels on a zeolite catalyst of the ZSM-5 type [Text] / I.A. Bogdanov and others // Technological University Bulletin. – 2020. – №9. – p. 68-74.
14. Public joint stock company "Novosibirsk plant of chemical concentrates" [Electronic resource] – The access mode: <http://www.nccp.ru/>
15. ISO 12185:1996 "Crude oil and petroleum products. Determination of density. Oscillating U-tube method" [Electronic resource]. Access mode: <https://www.iso.org>.
16. GOST 33-2016 "Oil and oil products. Transparent and opaque liquids. Determination of kinematic and dynamic viscosity" – M: Standartinform, 2017. – 34 p.
17. ISO 4264 "Petroleum products – Calculation of cetane index of middle distillate fuels by the four variable equation" [Electronic resource]. Access mode: <https://www.iso.org>.

18. Kirgina M.V. Calculation method for prediction of the cetane index of blended diesel fuels / M.V. Kirgina, I.A. Bogdanov, A.A. Altynov, N.S. Belinskaya // Petroleum and Coal. – 2019. – №1. – p. 110-119.

19. GOST 5066-2018 “Motor fuels. Methods for determining cloud point, onset of crystallization and crystallization” – M: Standartinform, 2013. – 7 p.

20. GOST EN 116-2013 “Diesel and household stove fuels. Method for determining the limiting filterability temperature” – M: Standartinform, 2013. – 28 p.

21. GOST 20287-91 “Petroleum products. Methods for determining the pour point and pour point” – M: Standartinform, 2006. – 9 p.

22. GOST 2177-99 “Petroleum products. Fractional composition determination methods” – M: Standartinform, 2006. – 23 p.

23. GOST 32139-2013 “Oil and oil products. Determination of sulfur content by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry” – M: Standartinform, 2014. – 18 p.

24. Sukhinina O.S. Determination of group and structural - group compositions of oil fractions: Methodological instructions for laboratory work for students of the Faculty of Chemical Technology. – Tomsk: Tomsk Polytechnic University Publishing House, 2010. – 22 p.

25. Rabo J. Zeolite chemistry and catalysis on zeolites. – M: Mir, 1980. – 422 p.

Bogdanov Ilya Alexandrovich – PhD-student, researcher of Division for Chemical Engineering, Tomsk Polytechnic University, e-mail: bogdanov_ilya@tpu.ru.

Altynov Andrey Andreevich – PhD-student, engineer of Division for Chemical Engineering, Tomsk Polytechnic University, e-mail: altynov_andrey@tpu.ru.

Martyanova Elena Ivanovna – student of Division for Chemical Engineering, Tomsk Polytechnic University, e-mail: eim15@tpu.ru.

Kirgina Maria Vladimirovna – PhD, Associate Professor of Division for Chemical Engineering, Tomsk Polytechnic University, e-mail: mkirgina@tpu.ru.