

Научная статья

УДК 665.63

<https://doi.org/10.24143/1812-9498-2024-4-36-40>

EDN EKMКХЕ

Цеолитсодержащие катализаторы безводородной депарафинизации дизельных фракций

Ирина Владимировна Савенкова[✉], Александр Дмитриевич Бабенко

*Астраханский государственный технический университет,
Астрахань, Россия, sirvht@mail.ru*

Аннотация. С каждым годом в России повышается спрос на низкозастывающие марки дизельного топлива. Использование в качестве дизельного топлива прямогонных дизельных фракций без дополнительных процессов облагораживания невозможно. При производстве низкозастывающих дизельных топлив применяются различные способы депарафинизации исходных дизельных фракций. Одним из эффективных способов является каталитическая депарафинизация. В статье рассматриваются современные цеолитсодержащие катализаторы, предназначенные для процесса безводородной каталитической депарафинизации дизельных фракций с целью улучшения их низкотемпературных свойств. Представлены результаты испытаний катализаторов на основе высококремнеземного цеолита типа ZSM-5, показаны изменения низкотемпературных характеристик компонентов дизельного топлива, полученных с использованием этих катализаторов. Проанализированы методы получения цеолитсодержащих катализаторов с использованием различных модификаторов. Установлена возможность использования модифицированных катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5 для снижения содержания парафиновых углеводородов. Немаловажную роль в этом играет присутствие в катализаторе цинка. На катализаторах, модифицированных методом пропитки 2 %-м фторидом цинка, удалось снизить предельную температуру фильтруемости до -34 °C. Трехэтапный способ модифицирования цеолита солями цинка и фторида аммония позволил получить высокоселективный катализатор. В его присутствии температура застывания дизельной фракции может быть снижена до -58 °C. Превращение дизельной фракции на катализаторах, модифицированных солями меди, также позволяет снизить температуру застывания в среднем на $23-26$ °C. Так, на нанокатализаторе Cu-ZSM-5, полученным методом трехэтапного ионного обмена с последующей пропаркой, температура застывания дизельной фракции снизилась до -31 °C. Синтезированный методом многостадийного кластерного синтеза медьсодержащий катализатор на основе высококремнеземного цеолита снижает температура застывания дизельной фракции до -28 °C.

Ключевые слова: каталитическая депарафинизация, цеолитсодержащие катализаторы, дизельное топливо, низкотемпературные характеристики

Для цитирования: Савенкова И. В., Бабенко А. Д. Цеолитсодержащие катализаторы безводородной депарафинизации дизельных фракций // Нефтегазовые технологии и экологическая безопасность. 2024. № 4. С. 36–40. <https://doi.org/10.24143/1812-9498-2024-4-36-40>. EDN EKMКХЕ.

Original article

Zeolite-containing catalysts of diesel fraction hydrogen-free dewaxing

Irina V. Savenkova[✉], Alexander D. Babenko

*Astrakhan State Technical University,
Astrakhan, Russia, sirvht@mail.ru*

Abstract. The demand for low-grade diesel fuel is increasing in Russia every year. It is impossible to use straight-run diesel fractions as diesel fuel without additional refining processes. In the production of low-hardening diesel fuels, various methods of dewaxing the initial diesel fractions are used. One of the most effective methods is catalytic dewaxing. This article reviews modern zeolite-containing catalysts designed for the process of hydrogen-free catalytic dewaxing of diesel fractions in order to improve their low-temperature properties. The results of testing catalysts based on high-silica zeolite type ZSM-5 are presented, and changes in the low-temperature characteristics of diesel

fuel components obtained using these catalysts are shown. The methods of obtaining zeolite-containing catalysts using various modifiers are analyzed. The possibility of using modified zeolite-based catalysts of the ZSM-5 type to reduce the content of paraffin hydrocarbons has been established. The presence of zinc in the catalyst plays an important role in this. On catalysts modified by impregnation with 2% zinc fluoride, it was possible to reduce the maximum filterability temperature to -34°C . A three-stage method of modifying zeolite with zinc salts and ammonium fluoride made it possible to obtain a highly selective catalyst. In its presence, the solidification temperature of the diesel fraction can be reduced to -58°C . The conversion of the diesel fraction on catalysts modified with copper salts also makes it possible to reduce the pour point by an average of $23-26^{\circ}\text{C}$. Thus, on the Cu-ZSM-5 nanocatalyst, obtained by three-stage ion exchange with subsequent steaming, the solidification temperature of the diesel fraction decreased to -31°C . A copper-containing catalyst based on high silica zeolite synthesized by the method of multistage cluster synthesis reduces the solidification temperature of the diesel fraction to -28°C .

Keywords: catalytic dewaxing, zeolite-containing catalysts, diesel fuel, low-temperature characteristics

For citation: Savenkova I. V., Babenko A. D. Zeolite-containing catalysts of diesel fraction hydrogen-free dewaxing. *Oil and gas technologies and environmental safety*. 2024;4:36-40. (In Russ.). <https://doi.org/10.24143/1812-9498-2024-4-36-40>. EDN EKMKXE.

Введение

Одной из актуальных задач, стоящих перед российской нефтепереработкой, является производство высококачественных низкосазывающих дизельных топлив. Проблема возникла в связи с повышенным потреблением дизельного топлива в регионах с холодными климатическими условиями. Кроме этого, большинство дизельных фракций, полученных на установках первичной переработки нефти, не могут быть использованы при отрицательных температурах. Ухудшение низкотемпературных свойств дизельного топлива обусловлено присутствием в прямых нефтяных фракциях нормальных и слабоветвленных парафинов. Кроме н-парафинов температурные показатели нефтяных фракций ухудшают нафтеновые и ароматические углеводороды с длинными алкильными цепочками нормального строения [1].

В настоящее время в нефтепереработке применяются несколько способов улучшения низкотемпературных характеристик дизельных топлив, в т. ч. облегчение фракционного состава топлива, добавление присадок, депарафинизация топлива. Однако каждый способ имеет свои недостатки: при облегчении фракционного состава теряется значительная часть продукта, присадки почти не влияют на температуру помутнения, а при депарафинизации удаляются высокоцетановые компоненты – парафиновые углеводороды, т. е. снижается цетановое число дизельного топлива.

Одним из эффективных способов является каталитическая депарафинизация. В ходе ее процесса происходят химические преобразования парафиновых углеводородов. При производстве низкосазывающих нефтепродуктов каталитической депарафинизацией можно вовлекать в переработку тяжелые фракции, увеличивая количество вырабатываемой продукции. Каталитическую депарафинизацию углеводородного сырья обычно проводят на бифункциональных катализаторах, в их состав входит металл, который выполняет гидрирующую функцию,

а также носитель цеолита или цеолитоподобные структуры, которые являются кислотными центрами катализатора. Он обеспечивает функцию избирательного гидрокрекинга парафинов нормального строения.

В последнее десятилетие в процессах гидроконверсии н-парафинов были изучены мезопористые молекулярные сита, такие как: ZSM-5, ZSM-23, ZSM-22, SAPO-11, MCM-22, BEA, MCM-4.

В процессах гидроизомеризации распространены катализаторы превращения н-парафинов, основой которых являются высококремнеземные цеолиты ZSM, обладающие ярко выраженными молекулярноситовыми свойствами, высокой термостойкостью (до $1\ 300^{\circ}\text{C}$) и кислотоустойчивостью [2, 3].

Выход и качество низкосазывающих компонентов дизельного топлива зависят от фракционного состава исходного сырья, технологического режима процесса каталитической депарафинизации и типа катализатора.

На данный момент нет разработок универсального модифицированного цеолитсодержащего катализатора. Существует множество исследований на эту тему с различными результатами. Анализ литературы показывает, что каталитическая депарафинизация является перспективным процессом, направленным на удаление нормальных алканов из различных углеводородных фракций с применением катализаторов. Выбор селективного катализатора депарафинизации возможен при сравнительном анализе существующих цеолитных катализаторов.

Обзор цеолитсодержащих катализаторов процесса безводородной депарафинизации

Каталитическая депарафинизация в безводородной среде является перспективным технологическим процессом облагораживания дизельных фракций.

Авторами работы [4] изучена возможность получения низкотемпературных дизельных топлив в присутствии промотированных Pt и ZnF_2 образцах катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5, позволя-

ющих снижать концентрацию высокомолекулярных парафинов при сохранении цетанового числа.

Для повышения селективности процесса цеолитсодержащие катализаторы были модифицированы платиной и фторидом цинка методом пропитки и смешения. Содержание активного компонента составило 0,5 % масс. в пересчете на платину. Фторид цинка вводили методом смешения, его количество составляло 2 % масс. в пересчете на цинк.

Катализаторы проявили достаточную селективность превращения *n*-парафиновых углеводородов в условиях отсутствия водородсодержащего газа. При повышении температуры процесса до 350 °С наблюдается снижение предельной температуры фильтруемости дизельной фракции до –31 °С в присутствии платиносодержащего катализатора и до –34 °С на катализаторе ZnF₂/ЦВМ. Данное исследование подтверждает возможность проведения каталитической депарафинизации дизельных фракций на высококремнеземных цеолитсодержащих катализаторах структуры ZSM-5. Наилучший результат был получен на катализаторе, промотированном фторидом цинка.

На основе экспериментальных исследований разработан патент [5], в котором предложен катализатор для безводородной депарафинизации сырья, в частности дизельного топлива, на основе цеолита ZSM-5, с мольным отношением SiO₂ / Al₂O₃, равным 23–80, остаточным содержанием ионов натрия менее 0,1 % и модифицированным оксидом цинка в количестве 1,0–4,0 % масс. Модифицирование цеолита предлагается осуществлять в три этапа: на первом этапе – пропиткой раствором ацетата или нитрата цинка; на втором этапе – прокаливанием при 300–600 °С цинксодержащего цеолита; на третьем этапе – обработкой раствором фторида аммония. В этом случае температуру помутнения и застывания удается понизить до –46 и –58 °С соответственно.

В ряде работ проведены исследования активности катализаторов, модифицированных солями меди.

Авторами работы [6] был изучен процесс каталитической безводородной депарафинизации на цеолитном катализаторе структуры ZSM-5 (марка К-38). Каталитическую активность исследовали на катализаторах, полученных двумя разными способами. В первом случае исходный образец высококремнеземного цеолита прокаливали при 500 °С в течение 1 ч. Во втором случае цеолит пропаривали в течение 2 ч при 550 °С, а затем проводили трехэтапный ионный обмен с Cu(NO₃)₂. Гранулы высушивали, а затем прокаливали при температуре 500 °С в течение 1,5 ч.

Каталитическую депарафинизацию проводили в стационарном слое катализатора. В ходе эксперимента оба образца характеризовались высоким выходом жидкой фракции катализата. Среднее значение выхода составило в первом случае 96,6 %, во втором среднее значение выхода жидкой фракции

катализата составило 97,9 %. Температура застывания изменилась с –5 до –24 °С для первого катализатора и до –22 °С для второго образца. В обоих случаях низкотемпературные свойства углеводородной фракции были улучшены.

Изучение влияния способа приготовления катализатора на его селективность было продолжено в работе [7]. В процессе синтеза получены образцы цеолитсодержащих нанокатализаторов Cu-ZSM-5 безводородной депарафинизации углеводородного сырья. Первый катализатор был получен методом трехэтапного ионного обмена, второй – методом трехэтапного ионного обмена с последующей пропаркой. Каталитическую активность изучали на лабораторной установке в стационарном слое катализатора при температуре 300 °С.

В результате эксперимента, проведенного на катализаторе, полученным методом трехэтапного ионного обмена, наблюдалось снижение содержания *n*-парафинов в дизельной фракции с 20,70 до 16,89 %, а температура застывания изменилась с –5 до –27 °С, на катализаторе, полученным методом трехэтапного ионного обмена с последующей пропаркой, содержание *n*-парафинов в сырье снизилось до 16,49 %, температура застывания достигла значения –31 °С.

Влияние способа приготовления катализатора на его селективность было изучено на высококремнеземном цеолите (MFI). Приготовленный первый образец катализатора получен гидротермальным синтезом, второй – методом многостадийного кластерного синтеза [8].

Для приготовления первого образца исходный образец катализатора измельчили до размера частиц 1,8 мм. Затем провели пропарку в течение 2 ч и далее в течение 20 мин – продувку реактора с использованием формирователя газовых потоков: расход N₂ составлял 0,1 мл/мин, расход воздуха – 40 мл/мин.

Второй образец (модифицированный цеолит Cu/MFI) был приготовлен методом многостадийного кластерного синтеза (МКС), состоящего из трех этапов. Провели ионный обмен с 0,5 М раствором нитрата меди Cu(NO₃)₂. Смесь нагрели и выдержали в течение 30 мин. Затем жидкость декантировали из смеси и промыли цеолит. Далее цеолит выдержали 30 мин в растворе карбоната аммония (NH₄)₂CO₃. Затем снова провели ионный обмен с раствором 3-водной азотнокислой меди (II), который дает возможность ввести еще больше меди в ионообменные позиции, т. к. благодаря образованию CuCO₃ медь практически не вымывается на этом этапе.

Метод гидротермального синтеза с первым образцом практически не изменил исходный состав катализатора. Использование метода многостадийного кластерного синтеза (второй образец) позволило ввести в структуру катализатора 0,99 % меди.

Предложенные нанокатализаторы отлично показали себя, существенно снизив температуры помутнения и застывания топлив. Было установлено, что более эффективным является модифицированный нанокатализатор Cu (1 %) / MFI, для которого при проведении эксперимента в течение 6 ч при 300 °С, 1 атм, отсутствии водорода в сырьевом потоке конверсия сырья составляет 54,6 %, выход продукта – 94,2 %, выход жидкой фракции катализатора – 98,8 %, а константа скорости дезактивации – 0,08 ч⁻¹, что указывает на его высокую стабильность в реакции депарафинизации углеводородного сырья.

Авторами работы [9] был получен модифицированный катализатор депарафинизации на основе цеолита типа MFI. Также синтезировали катализатор методом МКС и затем провели эксперимент по изучению активности и стабильности полученных нанокатализаторов.

В результате реакции депарафинизации углеводородного сырья, проведенной на катализаторе, полученным методом пропитки, содержание н-пара-

финов в сырье снизилось примерно на 5 %, на катализаторе, полученным методом многостадийного кластерного синтеза, содержание н-парафинов в сырье снизилось примерно на 4 %. Температура застывания в обоих случаях понизилась с –5 до –28 °С.

Заключение

Доля производимого дизельного топлива арктических и зимних марок не покрывает существующего на рынке спроса. Актуальной задачей является разработка новых альтернативных методов улучшения низкотемпературных характеристик нефтепродуктов.

Приведенный обзор каталитического облагораживания дизельного топлива с целью улучшения его низкотемпературных свойств показал перспективность применения цеолитсодержащих катализаторов в процессе депарафинизации дизельных фракций. Основной задачей дальнейших исследований является подбор селективных катализаторов депарафинизации дизельных фракций в безводородной среде.

Список источников

1. Киселева Т. П., Алиев Р. Р., Посохова О. М., Целютина М. И. Каталитическая депарафинизация: состояние и перспективы. Ч. 1 // Нефтепереработка и нефтехимия. Науч.-техн. достижения и передов. опыт. 2016. № 1. С. 3–8.
2. Киселева Т. П., Алиев Р. Р., Посохова О. М., Целютина М. И. Каталитическая депарафинизация: состояние и перспективы. Ч. 2 // Нефтепереработка и нефтехимия. Науч.-техн. достижения и передов. опыт. 2016. № 2. С. 3–8.
3. Столяр С. С., Ишкильдина А. Х., Травкина О. С. Катализаторы, используемые в депарафинизации дизельной фракции // Вестн. молод. ученого УГНТУ. 2023. № 2 (22). С. 132–151.
4. Савенкова И. В., Овчаров С. Н. Перспективы применения цеолитсодержащих катализаторов в производстве дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными характеристиками // Науч. журн. рос. газ. о-ва. 2023. № 1 (37). С. 100–105.
5. Пат. РФ № 22642058С1. Катализатор, способ его использования и установка для безводородной депарафинизации углеводородного сырья / Пономарев А. Б. № 2016137813/09; заявл. 22.09.2016; опубл. 24.01.2018.

6. Писаренко Е. В., Пономарев А. Б., Головань Е. Е., Балашова К. В. Исследование процесса депарафинизации углеводородного сырья на модифицированном цеолитсодержащем катализаторе в реакторе со стационарным слоем катализатора // Успехи в химии и хим. технологии. Т. XXXVII. 2023. № 4. С. 126–130.
7. Писаренко Е. В., Пономарев А. Б., Зайцева А. Р., Сомова Т. И. Моделирование процесса депарафинизации углеводородного сырья на нанокатализаторе Cu-ZSM-5, полученным методом ионного обмена // Успехи в химии и хим. технологии. Т. XXXVII. 2023. № 4. С. 90–92.
8. Пономарев А. Б., Писаренко Е. В., Шостаковский М. В., Пашян Л. С., Сорокина П. Д. Анализ и моделирование процесса депарафинизации углеводородного сырья на цеолитах типа MFI // Мат. методы в технологиях и технике. 2023. № 11. С. 37–42.
9. Морякова А. Э., Сорокина П. Д., Писаренко Е. В., Пономарев А. Б. Модифицирование цеолитов ZSM-5 методом пропитки и исследование их активности и стабильности в реакции депарафинизации углеводородного сырья // Успехи в химии и хим. технологии. Т. XXXVII. 2023. № 4. С. 86–89.

References

1. Kiseleva T. P., Aliev R. R., Posohova O. M., Celjutina M. I. Kataliticheskaja deparafinizacija: sostojanie i perspektivy. Chast' 1 [Catalytic dewaxing: state and prospects. Part 1]. *Neftpererabotka i neftehimija. Nauchno-tehnicheskie dostizhenija i peredovoj opyt*, 2016, no. 1, pp. 3-8.
2. Kiseleva T. P., Aliev R. R., Posohova O. M., Celjutina M. I. Kataliticheskaja deparafinizacija: sostojanie i perspektivy. Chast' 1 [Catalytic dewaxing: state and prospects. Part 2]. *Neftpererabotka i neftehimija. Nauchno-tehnicheskie dostizhenija i peredovoj opyt*, 2016, no. 2, pp. 3-8.
3. Stoljarov S. S., Ishkil'dina A. H., Travkina O. S. Katalizatory, ispol'zuemye v deparafinizacii dizel'noj frakcii [Cata-

- lysts used in the dewaxing of the diesel fraction]. *Vestnik mladodogo uchenogo UGNTU*, 2023, no. 2 (22), pp. 132-151.
4. Savenkova I. V., Ovcharov S. N. Perspektivy primenenija ceolitsoderzhashhij katalizatorov v proizvodstve dizel'nogo topliva s uluchshennymi nizkotemperaturnymi harakteristikami [Prospects for the use of zeolite-containing catalysts in the production of diesel fuel with improved low-temperature characteristics]. *Nauchnyj zhurnal rossijskogo gazovogo obshhestva*, 2023, no. 1 (37), pp. 100-105.
5. Ponomarev A. B. Katalizator, sposob ego ispol'zovanija i ustanovka dlja bezvodородной deparafinizacii ugleводородного syr'ja [The catalyst, the method of its use and the

installation for the anhydrous dewaxing of hydrocarbon raw materials]. Patent RF 22642058S1, no. 2016137813/09, 24.01.2018.

6. Pisarenko E. V., Ponomarev A. B., Golovan' E. E., Balashova K. V. Issledovanie processa deparafinizacii uglevodorodnogo syr'ja na modificirovannom ceolitsoderzhashhem katalizatore v reaktore so stacionarnym sloem katalizatora [Investigation of the process of dewaxing of hydrocarbon raw materials on a modified zeolite-containing catalyst in a reactor with a stationary catalyst layer], *Uspеhi v himii i himicheskoi tehnologii*, vol. XXXVII, 2023, no. 4, pp. 126-130.

7. Pisarenko E. V., Ponomarev A. B., Zajceva A. R., Somova T. I. Modelirovanie processa deparafinizacii uglevodorodnogo syr'ja na nanokatalizatore Su-ZSM-5, poluchennogo metodom ionnogo obmena [Modeling of the process of dewaxing of hydrocarbon raw materials to Cu-ZSM-5 nanocatalysts obtained by ion exchange]. *Uspеhi*

v himii i himicheskoi tehnologii, vol. XXXVII, 2023, no. 4, pp. 90-92.

8. Ponomarev A. B., Pisarenko E. V., Shostakovskij M. V., Pashjan L. S., Sorokina P. D. Analiz i modelirovanie processa deparafinizacii uglevodorodnogo syr'ja na ceolitah tipa MFI [Analysis and modeling of the process of dewaxing of hydrocarbon raw materials on MFI type zeolites]. *Matematicheskie metody v tehnologii i tehnike*, 2023, no. 11, pp. 37-42.

9. Morjakova A. Je., Sorokina P. D., Pisarenko E. V., Ponomarev A. B. Modificirovanie ceolitov ZSM-5 metodom propitki i issledovanie ih aktivnosti i stabil'nosti v reakcii deparafinizacii uglevodorodnogo syr'ja [Modification of ZSM-5 zeolites by impregnation method and investigation of their activity and stability in the reaction of dewaxing of hydrocarbon raw materials]. *Uspеhi v himii i himicheskoi tehnologii*, vol. XXXVII, 2023, no. 4, pp. 86-89.

Статья поступила в редакцию 10.09.2024; одобрена после рецензирования 22.10.2024; принята к публикации 08.11.2024

The article was submitted 10.09.2024; approved after reviewing 22.10.2024; accepted for publication 08.11.2024

Информация об авторах / Information about the authors

Ирина Владимировна Савенкова – кандидат технических наук, доцент; доцент кафедры химической технологии переработки нефти и газа; Астраханский государственный технический университет; sirvht@mail.ru

Irina V. Savenkova – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor; Assistant Professor of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Refining; Astrakhan State Technical University; sirvht@mail.ru

Александр Дмитриевич Бабенко – магистрант кафедры химической технологии переработки нефти и газа; Астраханский государственный технический университет; babenkosasha580@gmail.com

Alexander D. Babenko – Master's Course Student of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Refining; Astrakhan State Technical University; babenkosasha580@gmail.com

