



УДК: 544.47:544.344

## ДЕПАРАФИНИРОВАНИЕ СРЕДНИХ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА

Салатын Аллахверди кызы Мамедова<sup>1</sup> , Эльмир Магсад оглы Бабаев<sup>1,2</sup> 

<sup>1</sup>Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности

<sup>2</sup>Институт катализа и неорганической химии имени академика М.Нагиева

E-mail: salatin.mamedova92@gmail.com

*Средние дистилляты – это совокупность фракций, полученных в результате процесса дистилляции и имеющих промежуточные точки кипения, расположенные между исходным сырьем и конечным остатком. Во время дистилляции смесь нагревается, соединения с более низкой температурой кипения испаряются первыми, а соединения с более высокой температурой кипения остаются в жидкой фазе. Этот процесс фракционирования широко используется в таких отраслях, как нефтехимическая переработка, где сырая нефть разделяется на различные компоненты, такие как бензин, дизельное топливо и керосин. Средние дистилляты обычно включают ряд парафиновых углеводородов. Основными компонентами являются насыщенные парафины с прямой и разветвленной цепью, а также кольцеобразные циклопарафины (также известные как нафтены). Используя депрессорные присадки, а также проводят депарафинизацию улучшаются низкотемпературные свойства средних дистиллятных фракций. Каталитическая депарафинизация является наиболее эффективной. Для небольших нефтеперерабатывающих заводов классические процессы вторичной переработки углеводородных фракций являются экономически невыгодными. В данной статье для улучшения качества дизельных топлив приготовлен модифицированный биметаллический цеолитный катализатор, а также проведен процесс каталитической депарафинизации на лабораторной установке. Результаты исследований, проведенных на полученной каталитической системе, показывают, что физико-химические данные каталитически обработанного дизеля аналогичны процессам, реализуемых в промышленности.*

**Ключевые слова:** дизельное топливо, депарафинизация, катализатор, цеолиты, ZSM, средние дистилляты

<https://doi.org/10.59849/2409-4838.2024.1.15>

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается рост спроса на производство моторных топлив, соответствующих стандартам Евро-5 и обладающих улучшенными экологическими свойствами. Дизельное топливо - это жизненно важное топливо, специально разработанное для дизельных двигателей внутреннего сгорания. Статистический анализ мирового рынка сбыта моторного топлива показывает, что ежегодные продажи дизельного топлива составляют ~1,4 млрд тонн. Ряд парафиновых углеводородов, таких как, насыщенные парафины с прямой и разветвленной цепью, а также кольцеобразные циклопарафины входят в состав средних дистиллятов. Находясь между более легкими фракциями, такими как бензин, и более тяжелыми, такими как мазут эти углеводороды имеют промежуточный молекулярный вес и температуру кипения. Керосин и дизельное топливо является средневесовым дистиллятом в процессе нефтепереработки и может быть получен путем перегонки сырой нефти или углеводородного крекинга более тяжелых нефтепродуктов. Понятно, что в зависимости от источника химический состав обычно состоит примерно из 10 различных углеводородов, каждый из которых содержит от 10 до 16 атомов углерода в



молекуле. Химический состав керосина довольно сложен, он представляет собой сложную смесь парафинов (~55,0%), нафтенных (~41,0%) и ароматических углеводородов (~4,0%) [1, 14].

Содержание парафинов в составе средних дистиллятов приводит к ряду таких недостатков, как, энергоёмкость, затраты на катализаторы, селективное удаление, влияние на окружающую среду и сложность процесса. В следствии этого для отстранения указанных трудностей в промышленности применяются некоторые известные методы: экстракция растворителем, охлаждение и фильтрация, каталитическая депарафинизация, микрофильтрация и энзиматическая депарафинизация [2, 7, 10, 14-15]. У выше указанных всех методов есть общие недостатки. Среди них наиболее известны экологические, экономические, а также индивидуальные недостатки. Каталитическая депарафинизация - это процесс переработки нефти, используемый для снижения содержания парафина во фракциях сырой нефти, особенно в средних дистиллятах, таких как дизельное топливо или реактивное топливо. Основная цель - улучшить низкотемпературные свойства этих продуктов, повысить их текучесть в более холодной среде. Каталитическая обработка n-парафинов включает в себя воздействие на эти углеводороды определенными каталитическими процессами для достижения желаемых результатов, таких как изомеризация, каталитический крекинг, алкилирование, гидрогенизация и другие превращения [3-4, 6, 8, 10, 13, 15-20]. Основными целями часто являются улучшение свойств продукта, повышение октанового и цетанового числа или изменение распределения углеводородов для улучшения их характеристик в различных областях применения. Выбор катализатора и конкретных условий процесса зависит от желаемого результата и характеристик исходного сырья.

Для депарафинизации используют различные типы катализаторов, таких как цеолиты, благородные металлы (платина, палладий), бифункциональные катализаторы, катализаторы на основе вольфрама, никелевые катализаторы и другие металлические катализаторы [1, 4-5, 7-9]. Традиционные каталитические процессы проводятся при высокой температуре (500-525°C) в присутствии алюмоплатинового катализатора, промотированного рением, в среде водородсодержащего газа [11]. Однако эти катализаторы имеют ряд недостатков, таких как использование ценных компонентов, низкая термическая стабильность, необходимость сложной регенерации, высокое давление и большие энергозатраты. Все это обуславливает необходимость разработки высокоэффективных катализаторов без благородных металлов, позволяющих осуществлять процесс риформинга в принципиально новых условиях без присутствия газообразного водорода. В настоящее время в промышленности для изомеризации пентан-гексановых фракций применяются хлорированный Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt-цеолитный катализатор на основе морденита [9]. Несмотря на то что используемые в промышленности катализаторы типа Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl обладают высокой активностью, однако они не отвечают экологическим требованиям. В процессе их эксплуатации постоянно требуются хлорирующие средства, оборудование подвергается коррозии и образует большое количество кислотных отходов. Эти катализаторы очень чувствительны к соединениям азота и серы в сырье, требуют очистки сырья перед процессом и не регенерируются. Катализаторы на основе цеолита считаются более перспективными из-за их высоких эксплуатационных качеств. Активность Pt-катализаторов на основе морденит-цеолита ниже, чем у хлорированных Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов. Однако преимуществом этого типа катализаторов по сравнению с катализаторами Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl является их устойчивость к добавкам в сырье и простая регенерация. Цеолитные катализаторы рассматриваются более перспективными в связи с их высокими эксплуатационными качествами. Однако среднепористые катализаторы на основе морденита проявляют более высокую изомеризующую активность при изомеризации n-пентана и бензиновых фракций C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> с более высоким содержанием n-пентана. При использовании их в изомеризации фракций, богатых углеводородами n-C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, разветвленные изопарафины не получают и углеводороды преимущественно подвергаются



гидрокрекингу. Анализ литературных данных показывает, что разработка бифункциональных катализаторов на основе высококремнеземного цеолита ZSM-5 является более перспективным направлением безводородного обогащения бензиновых фракций, альтернативным процессу риформинга. С другой стороны, для увеличения количества изоструктурных углеводородов  $C_6$ - $C_8$  в бензине необходима разработка катализаторов на основе цеолита с различной пористой структурой (Y, ZSM) для процесса изомеризации бензиновых фракций. Учет этих недостатков наряду с преимуществами имеет решающее значение при оценке целесообразности применения каталитической депарафинизации для конкретных процессов или отраслей промышленности.

Выше указанные преимущества разработки катализаторов на основе цеолита ZSM-5 для обогащения бензиновых фракций и изомеризации прямогонных бензиновых фракций в безводородной среде, при низкой температуре, атмосферном давлении определяют их приоритетность в решении проблемы экологической чистоты и повышения качества современных автомобильных топлив и их экономической эффективности.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование процесса каталитической безводородной депарафинизации средних дистиллятов осуществлялось на непрерывной проточной лабораторной установке по известной методике. Данная установка дает возможность проведения каталитических процессов изомеризации, крекинга, риформинга и др. на стационарном слое катализатора в широком интервале температур и давлений. Согласно литературным данным нами была установлена аналогичная лабораторная установка, снабженная сырьевым насосом, печью, реактором депарафинизации, теплообменником, датчиками температуры, давления, а также расходом потоков [12].

Для приготовления проб катализатора в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, добавляем 250 мл воды и примерно 100 г 86%-ной карбофосфорной кислоты. При постоянном перемешивании в колбу добавляют 30 г муравьиной кислоты. К горячему раствору небольшими порциями добавляем 20 г  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  и продолжаем перемешивать до прекращения выделения  $CO_2$ . После этого добавляют еще 100 г воды и 10 г щавелевой кислоты. Затем его прикасают к поверхности Н-пентасила, предварительно приданного соответствующей форме, таким образом, чтобы объем и поверхность носителей были полностью покрыты раствором. После сушки при 110-120°C в течение 5 часов к раствору золь добавляют Н-пентасил цеолит и перемешивают. Шариковые гидрогели промываются, высушиваются в сушильном шкафу в течение 3 часов и прокаливаются при температуре 650°C в течение 5 часов. Прокаленные шарики пропитывают раствором  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  из расчета 0.5-1.0 мас.% платина в катализаторе. Термически обработанные системы выдерживают в растворе нитрата железа при комнатной температуре в течение 5 часов, затем раствор постепенно выпаривают, сушат при 110-120°C в течение 3 часов и отжигают при 350°C и 550°C в течение 5 часов соответственно. Этот метод можно использовать для получения различных составов, взяв растворимые соли других элементов.

Сначала подготовленные образцы катализатора помещают в реактор и выдерживают в токе He, затем реактор нагревают до температуры активации (723-773K). После обеспечения необходимой температуры катализатор выдерживают в токе воздуха или кислорода с расходом 20 л/ч в течение 30 минут. Затем кислород вытесняется с поверхности в течение 60 минут с помощью гелия. Этот первоначальный процесс приготовления был принят в качестве стандартного приготовления катализатора и повторялся перед каждым экспериментальным процессом.

Объектом исследования являлась фракция среднего дистиллята кипящая в интервале

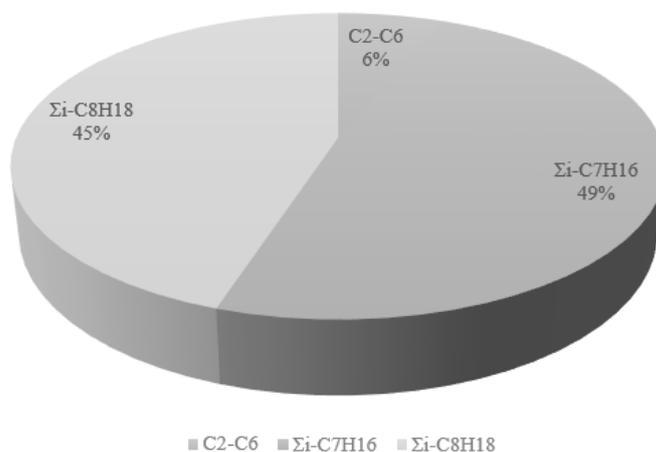


температур 160–350°C, выделенная из первичного дистиллята на местном нефтеперерабатывающем заводе.

Физико-химические характеристики первичного топлива и переработанного продукта определялись в соответствии с действующей нормативно-технической документацией ASTM D1298, D93, D4006, D4450, ГОСТ 3122, ГОСТ 3900, ГОСТ 33 и др.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Помимо нефтяных и ароматических углеводородов, в состав средних дистиллятов нефтеперерабатывающих заводов входят также парафиновые углеводороды n-C5-C8, вызывающие парафинизацию. Кинетические диаметры указанных n- и изоалкановых молекул варьируются в диапазоне 0,35-0,75 нм и поэтому более перспективно использовать для их изомеризации катализаторы на основе цеолитов с размерами пор ~0,9 нм. По этой причине на основе цеолита ZSM был приготовлен биметаллический Pt/Ni-катализатор и изучены его каталитические свойства в реакции изомеризации модельного сырья смеси n-гептана и n-октана. Результаты исследования изображены на схеме (Рисунок 1).



**Рис. 1.** Распределение состава изомерата при изомеризации смеси парафиновых углеводородов n-C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>. (T=290 °C, P=1.5 атм., v=2,0 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/сырье=3:1. Состав модельного сырья: n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>: n-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> (1:1 мас. %)

Из результатов предварительных испытаний видно, что при изомеризации смеси парафиновых углеводородов n-C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> на катализаторе 0,5%Pt\_0,3%Ni/ZSM-5 содержание изомерата составляет 71,4% Σi-C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>, в том числе селективность по Σi-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> и Σi-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> составила 49% и 45% соответственно.

Последующие испытания проводились в условиях, аналогичных условиям модельным реакции. Каталитическая депарафинизация средних дистиллятов проводилась в интервале температур 290–350°C, избыточном давлении 1.5 атм. и объемной скорости 1–3 ч<sup>-1</sup>. После проведения каталитической депарафинизации в указанных условиях и установке известными методами определяли физико-химические свойства продукта реакции, а полученные результаты суммировали и отражали в таблице 1.

Согласно анализу данных, уменьшение вязкости, плотности, температуры вспышки и соответствующих характеристик фракционного состава подтверждает активность катализатора и удачность процесса депарафинизации дизельного топлива.



Таблица 1.

Физико-химические показатели дизельного топлива после каталитической депарафинизации

Параметры	Результаты	Единицы измерения	Стандарты	
			Мин.	Макс.
Цетановое число	51	-	45	-
Плотность, 20°C	841.3	кг/м <sup>3</sup>	-	860,0
Состав фракции:				
-50%-ов прогоняется	272	°C	-	280
-95%-ов прогоняется	348	°C	-	360
Кинематическая вязкость, 20°C	5.824	мм <sup>2</sup> /с	3,000	6,000
Температура замерзания	-25	°C		-5
Температура вспышки	69	°C	62	-
Кислотность	0.22	мг КОН/100 см <sup>3</sup>	-	5
Массовая доля серы	0.0012	%	-	0.01
Количество воды	Нет	мг/кг	-	200

В связи с превращением высших нормальных парафинов в более легкие, в основном в изопарафины, достаточно уменьшилась температура замерзания продукта по сравнению с исходной фракцией. Образование незначительного количества смеси C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> газа в период каталитической депарафинизации (КД) является причиной повышения содержания ароматических углеводородов. Кроме того, в результате КД происходит незначительная гидроочистка средних дистиллятов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Селективное удаление парафинов осуществлялось в присутствии катализатора 0,5%Pt\_0,3%Ni/ZSM-5. В результате модельной реакции смеси парафиновых углеводородов n-C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> на предложенном катализаторе было показано, что можно получить более 70% изомерата. Определены физико-химические свойства депарафинированного дизельного топлива в присутствии биметаллического цеолитового катализатора и показано его соответствие промышленным стандартам. Согласно исследованию результатов, подтверждена возможность проведения каталитической депарафинизации средних дистиллятов (фракционный состав – 160-350°C), переработанных на нефтеперерабатывающих заводах, на модифицированных биметаллических цеолитных катализаторах типа ZSM-5 в интервале температур 290–350°C и давлении 1-2 атм.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Amanzhan, S. Development of individual approaches to the use of the gasoline fraction as a raw material for the process of hydrocatalytic isomerization / S.Amanzhan, E.Dosmurzina, A.Apendina [et al.] // Materials Science for Energy Technologies, – 2023. – p. 158-165.
2. Degnan, T.F. Applications of zeolites in petroleum refining // Topics in Catalysis, – 2000, 13 (14), – p. 349-356.



3. Du, H. Slurry-phase hydrocracking of heavy oil and model reactant: effect of dispersed Mo catalyst / H.Du, M.Li, D.Liu // *Applied Petrochemical Research*, – 2015. – p. 89-98.
4. Elciane, R.Z. Hydroisomerization of n-hexadecane under mesoporous molecular sieve Pt/Al-SBA-15 / R.Z.Elciane, T.O.Reinehr, J.L.Barros [et al.] // *Molecular Catalysis*, – 2021. – p. 111737.
5. Elnour, A.Y. Enhancing catalytic performance, coke resistance, and stability with strontium-promoted Ni/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for methane dry reforming / A.Y.Elnour, A.H.Fakeeha, A.A.Ibrahim [et al.] // *Research on Chemical Intermediates*, – 2024. – p. 1211-1230.
6. Ghashghaee, M., Shirvani, S., Kegnaes, S. Steam catalytic cracking of fuel oil over a novel composite nanocatalyst: Characterization, kinetics and comparative perspective // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, – 2019. – p. 281-293.
7. Orlov, K.Y., Martynov, A.A., Bulychev, V.P. Catalytic transformations of paraffins of high molecular weight // *Russian Chemical Bulletin*, – 1963. – p. 1492-1496.
8. Pimerzin, A.A. Isomerization of Linear Paraffin Hydrocarbons in the Presence of Sulfide CoMo and NiW Catalysts on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SAPO-11 Support / A.A.Pimerzin, A.A.Savinov, D.I.Ishutenko [et al.] // *Journal of Russian Apply Chemistry*, – 2019. – p. 1772-1779.
9. Smolikov, M.D. Isomerization of n-heptane on Pt/MOR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts / M.D.Smolikov, V.A.Shkurenok, S.S.Yablokova [et al.] // *Catalysis in Industry*, – 2014. – p. 223-230.
10. Van De Graaf, J.M., Process for conversion of paraffinic feedstock, Patent № US 2011/0139678 A1, United States / Hoek, A., De Jonge, J.P., Kijlstra, W.S [et al.] – 2011.
11. Viswanadham, N. Effect of Re on product yields and deactivation patterns of naphtha reforming catalyst / N.Viswanadham, R.Kamble, A.Sharma [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, – 2008, 282, (1-2), – p. 74-79.
12. Боженков, Г.В. Каталитическая депарафинизация средних дистиллятов / Г.В.Боженков, Д.В.Медведев, Е.В.Рудякова [и др.] // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*, – 2020, 10 (2), – с. 349-359.
13. Гайнуллин, Р.Р. Получение низкозастывающих нефтепродуктов методами депарафинизации / Р.Р. Гайнуллин, Э.Т.Гизятуллин, Н.Л.Солодова [и др.] // *Вестник Казанского технологического университета*, – 2013. 16 (10), – с. 257-265.
14. Камешков, А.В., Гайле, А.А. Получение дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами (обзор) // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*, – 2015, 29 (55), – с. 49-60.
15. Камешков, А.В., Федоров, В.И., Семикин, К.В. Влияние режима гидродепарафинизации на низкотемпературные свойства дизельной фракции // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*, – 2016. – с. 3-7.
16. Кихтянин, О.В., Способ получения дизельного топлива, Патент № 2261266, Российская Федерация / Ечевский, Г.В., Коденев, Е.Г., Кильдяшев, С.П [и др.] – 2005.
17. Коптенармусов, В.Б. Новые катализаторы для безводородной переработки тяжелых нефтяных остатков / В.Б.Коптенармусов, А.Л.Катков, Е.И.Малов [и др.] // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*, – 2019. №3, – с. 14-21.
18. Синюта, В.Р., Орловская, Н.Ф. Производство арктических дизельных топлив // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*, – 2017. – с. 16-18.
19. Хавкин, В.А. Гидрогенизационные процессы переработки нефти с получением дизельного топлива современного уровня качества // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*, – 2018. №5, – с. 18-20.
20. Яковлев, А.А., Коптенармусов, В.Б. Эффективность применения технологии низкотемпературного каталитического термокрекинга нефтяных остатков на действующих установках висбрекинга // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*, – 2018. №4, – с. 8-10.



## NEFTİN ORTA DİSTİLLATLARININ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ SEOLİT ƏSASLI KATALİZATORLAR İŞTİRAKINDA DEPARAFİNLƏŞMƏSİ

S.A. Məmmədova, E.M. Babayev

Orta distilyatlar distillə prosesi nəticəsində alınan və xammal ilə qalıq məhsul arasında yerləşən aralıq qaynama başlanğıclarına malik fraksiyaların məcmusudur. Distillə zamanı xam qarışıq qızdırılır və əvvəlcə daha aşağı qaynama başlanğıcı olan birləşmələr buxarlanır, daha yüksək qaynama başlanğıcı olan fraksiyalar isə maye fazada qalır. Bu fraksiya prosesi neft-kimya emalı sənayesində geniş istifadə olunur və bu zaman xam neft benzin, dizel və kerosin kimi müxtəlif komponentlərə ayrılır. Orta distilyatların tərkibində parafin karbohidrogenləri də yer alır və bu arzuolunmazdır. Əsas komponentlər düz və şaxələnmiş zəncirli doymuş parafinlər, həmçinin halqəvi quruluşa malik naftenlər - tsikloparafinlərdir. Müxtəlif deparafinləşdirici agentlərdən istifadə etməklə orta distillə fraksiyalarının aşağı temperatur xüsusiyyətləri yaxşılaşdırılır. Kiçik neft emalı zavodları üçün karbohidrogen fraksiyalarının təkrar emalı üzrə klassik proseslər iqtisadi cəhətdən sərfəli deyil. Təqdim olunan məqalədə dizel yanacaqlarının keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması üçün bimetallik modifikasiya olunmuş seolit katalizatoru hazırlanmış və laborator qurğuda model deparafinləşmə prosesi həyata keçirilmişdir. Alınmış katalitik sistem üzərində həyata keçirilən tədqiqatın nəticələri göstərir ki, katalitik emaldan dizelin göstəriciləri sənayedə reallaşdırılan proseslərə anolojiyədir.

*Açar sözlər:* dizel yanacağı, deparafinləşmə, katalizator, seolit, ZSM, orta distillatlar

## DEPARAFFINATION OF MIDDLE PETROLEUM DISTILLATES IN THE PRESENCE OF MODIFIED ZEOLITE-BASED CATALYSTS

S.A. Mamedova, E.M. Babayev

Middle distillates are a set of fractions obtained from the distillation process that have intermediate boiling points between the feedstock and the final residue. During distillation, the mixture is heated, the lower boiling point compounds vaporise first and the higher boiling point compounds remain in the liquid phase. This fractionation process is widely used in industries such as petrochemical refining where crude oil is separated into various components such as petrol, diesel and paraffin. Middle distillates typically include a number of paraffinic hydrocarbons. The main components are saturated straight-chain and branched-chain paraffins and ring-shaped cycloparaffins. Using depressor additives and deparaffinisation the low-temperature properties of middle distillate fractions are enhanced. Catalytic deparaffinisation is the most efficient. Classical hydrocarbon fraction recycling processes are not economically profitable for small refineries. Classical hydrocarbon fraction recycling processes are not economically profitable for small refineries. The results of the studies carried out on the obtained catalytic system show that the performance of the physicochemical data of the catalytically treated diesel is similar to the processes realised in industry.

*Keywords:* diesel, fuel, deparaffinisation, catalyst, zeolites, ZSM, middle distillates