

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

УДК 665.63

Овчарова Анна Сергеевна*, Князева Елена Евгеньевна,
Савенкова Ирина Владимировна***, Овчаров Сергей Николаевич***

**Северо-Кавказский федеральный университет,*

***Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,*

****Астраханский государственный технический университет*

БЕЗВОДОРОДНАЯ ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ ТИПА ВЕТА

В статье представлены закономерности процесса безводородной депарафинизации фракции 280–350 °С ставропольско-дагестанской нефтесмеси на модифицированных цинком цеолитсодержащих катализаторах типа ВЕТА, позволяющего селективно удалять высокомолекулярные парафины при сохранении цетанового числа.

Ключевые слова: высокопарафинистая нефть, дизельные фракции, низкотемпературные свойства, катализаторы, депарафинизация.

Ovcharova Anna Sergeevna*, Knyazeva Elena Evgenievna,
Savenkova Irina Vladimirovna***, Ovcharov Sergey Nikolaevich***

North Caucasus Federal University, **Lomonosov Moscow State University, *Astrakhan State Technical University*

HYDROGEN-FREE DEWAXING OF DIESEL FRACTIONS ON ZEOLITE BETA CATALYSTS

Regularities of hydrogen-free dewaxing process of fraction 280–350 °C from blended Stavropol-Dagestan oil crudes on modified by zinc zeolite BETA catalysts, which allows selective cracking high-molecular paraffins while preserving cetane number, are studied.

Key words: high-paraffin crude oil, diesel fractions, low-flow properties, catalysts, dewaxing.

Для России, занимающей лидирующее положение в мире по объему добычи нефти, актуально углубление её переработки с получением качественных продуктов, в первую очередь моторных топлив, отвечающих современным эксплуатационным и экологическим требованиям. При этом в связи с сокращением запасов легкого малосернистого сырья, обеспечивающего высокий выход светлых нефтепродуктов, в переработку вовлекаются менее ценные высоковязкие, высокосернистые, высокопарафинистые нефти. Основными особенностями прямогонных дистиллятов, выделяемых из высокопарафинистых нефтей, являются низкие октановые числа бензинов и неудовлетворительные низкотемпературные свойства дизельных фракций. Для получения товарных нефтепродуктов требуется дополнительное облагораживание прямогонных дистиллятов.

Низкотемпературные свойства относятся к числу основных эксплуатационных характеристик дизельных топлив и определяют возможность их хранения и применения при отрицательных температурах. Они изменяются в широком диапазоне, зависят в первую очередь от содержания нормальных парафиновых углеводородов с большой молекулярной массой и температурой плавления и характеризуются тремя основными показателями: температурой застывания, температурой помутнения и предельной температурой фильтруемости (1).

При переработке высокопарафинистых нефтей, к числу которых относится ставропольско-дагестанская нефтесмесь, первичной перегонкой не удастся получить дизельные топлива даже летних марок. Необходимо использовать специальные приемы по доведению низкотемпературных характеристик до требований ГОСТ.

В общем случае обеспечить нормируемые низкотемпературные свойства можно путем введения в состав дизельных топлив депрессорных присадок и уменьшения содержания высокомолекулярных n-алканов в целевых фракциях. Показано, что депрессоры не действуют на дизельные фракции, выделенные из высокопарафинистых нефтей, содержащих до 28–30 % масс. n-парафинов (1). Одним из наиболее простых мето-

дов является облегчение фракционного состава топлива, т. е. понижение температуры начала и конца кипения отбираемой дизельной фракции по сравнению с нормируемыми. Этот прием одновременно является наименее рациональным, так как выработка товарного топлива уменьшается в 1,5–2 раза, кроме того ухудшаются другие нормируемые показатели, например, температура вспышки.

Выделить концентрат *n*-парафинов из сырья в неизменном виде и тем самым снизить их содержание в дизельной фракции позволяют физико-химические процессы криогенной депарафинизации, электродепарафинизации, карбамидной депарафинизации, адсорбционной депарафинизации. С целью расширения ресурсов сырья для производства дизельных топлив с требуемыми низкотемпературными свойствами прибегают к депарафинизации среднедистиллятных парафинистых фракций. Причем при выработке дизельных топлив для умеренной климатической зоны депарафинизацию проводят неглубоко, лишь в той мере, в какой это требуется для доведения до нормируемых значений температур их помутнения или предельной фильтруемости. Излишне глубокая депарафинизация резко снижает цетановые числа дизельных фракций.

В настоящее время наиболее рациональным приемом улучшения низкотемпературных характеристик дизельных топлив считается применение гидрогенизационных каталитических процессов, направленных на селективное превращение *n*-алканов. Превратить высокомолекулярные *n*-парафины в парафины с меньшей длиной цепи или изопарафины позволяют проводимые под давлением водорода процессы легкого гидрокрекинга, каталитической депарафинизации, селективной гидроизомеризации с применением цеолитсодержащих катализаторов. Необходимость проводить гидрогенизационные процессы под высоким давлением водородсодержащего газа ограничивает возможность их реализации в условиях малотоннажного производства.

Для переработки на малых НПЗ дистиллятных фракций парафинистых и высокопарафинистых нефтей актуальной задачей является разработка безводородных аналогов вторичных каталитических процессов, позволяющих получить качественные компоненты моторных топлив без применения водородсодержащей среды, высоких давлений и аппаратов из специальных стойких сталей. На стадии первичной перегонки сырья можно выделить узкие целевые фракции, в которых содержатся нежелательные соединения. Улучшение свойств таких фракций во вторичных процессах с последующим компаундированием с прямогонными фракциями позволит вырабатывать товарные продукты с меньшими затратами, чем при вторичной переработке широких фракций.

Для выбора рационального сырья процесса депарафинизации из высокопарафинистой ставропольско-дагестанской нефтесмеси были выделены дизельные фракции 180–350 °С, 180–280 °С и 280–350 °С, основные характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики дизельных фракций нефтесмеси

Показатели	Дизельные фракции			ГОСТ
	180–350 °С	180–280 °С	280–350 °С	
Выход на нефть, % масс.	35,17	18,51	16,66	11011
Плотность при 20 °С, кг/м ³	817	801	827	3900
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	4,64	2,82	–	33
Фракционный состав:				
– 10 % об.	225	201	308	2177
– 50 % об.	274	234	329	
– 90 % об.	338	255	344	
– 98 % об.	347	277	350	
Температура, °С				
– застывания	4	–27	17	20287
– предельная фильтруемости	5	–24	19	22254
– помутнения	7	–21	21	5066
Содержание серы общей, % масс.	0,040	0,012	0,052	19121
Цетановое число	61	62	64	3122

Целесообразно подвергать депарафинизации не всю широкую дизельную фракцию 180–350 °С, а только ее высококипящую часть – фракцию 280–350 °С, в которой сконцентрированы высокомолекулярные парафины C_{19+} , определяющие плохие низкотемпературные свойства широкой фракции 180–350 °С в целом. Компонентный углеводородный состав фракции 280–350 °С, особенностью ко-

торого является высокое общее содержание n -парафинов $C_{10} - C_{25}$ 78,54 % масс. при содержании высокомолекулярных парафинов $C_{19} - C_{25}$ 24,40 % масс., был определен хроматографическим методом.

Для осуществления мягкого крекинга высокомолекулярных n -алканов, определяющих температуры застывания, предельную фильтруемости и помутнения дизельных фракций, могут использоваться высококремнеземные цеолитсодержащие катализаторы разных типов. Исходя из особенностей сырья, дополнительным требованием является достаточно большой объем пор катализатора. Анализ литературных (2, 3) и экспериментальных (4) данных позволил рекомендовать для процесса катализаторы, приготовленные на основе цеолитов типа BETA.

Основные характеристики исходных цеолитов типа BETA производства фирмы ZEOLYST США приведены в таблице 2.

Таблица 2

Характеристики исходных цеолитов типа BETA

Образец	Отношение		Пористая структура			Кислотность	
	Na/Al	Si/Al	$S_{\text{BETA}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{mic}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$	$a_{\text{Al}}, \text{ мкмоль}/\text{г}$	$a_{\text{NH}_3}, \text{ мкмоль}/\text{г}$
BETA-42	0,037	42	556	336	0,678	385	380
BETA-88	0,220	88	528	313	0,600	186	240
BETA-140	0,011	140	516	338	0,304	120	105

S_{BETA} – суммарная удельная площадь поверхности цеолита, $\text{м}^2/\text{г}$; S_{mic} – удельная площадь поверхности микропор цеолита, $\text{м}^2/\text{г}$; V – удельный объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$; a_{Al} – удельная концентрация алюминиевых центров в цеолитах, $\text{мкмоль}/\text{г}$; a_{NH_3} – удельная концентрация кислотных центров, определенная по спектрам ТПД аммиака, $\text{мкмоль}/\text{г}$.

С уменьшением содержания алюминия размеры кристаллов цеолитов типа BETA увеличиваются. Образцы цеолитов BETA-42 и BETA-88 имеют очень мелкие кристаллы сферической формы размером 50 нм и 100–120 нм. Эти мелкие кристаллики объединяются в глобулы размером 2–3 мкм. Точечные контакты между индивидуальными кристалликами в глобулах обуславливают формирование вторичных пор диаметром более 100 Å. При грануляции цеолита со связующим точечные контакты сохраняются, поэтому катализаторы на основе цеолитов BETA в целом характеризуются большими величинами объема пор.

Перед грануляцией цеолиты переводили в аммонийную форму путем трехкратного ионного обмена в 0,1M растворе NH_4NO_3 .

Процедура приготовления катализаторов включала операции:

- 1) грануляции исходного цеолита со связующим – гидроксидом алюминия;
- 2) сушки при 100 °C и прокаливания при 500 °C полученных гранул в токе воздуха для формирования пористой структуры и придания гранулам прочности;
- 3) дробления гранул катализатора и фракционирования;
- 4) пропитки катализатора (фракция 0,5–1 мм) раствором ацетата цинка;
- 5) сушки катализатора при 100 °C и прокаливания при 500 °C в токе воздуха для перевода активного компонента (Zn) в оксидную форму.

Катализаторы, приготовленные на основе цеолита и оксида алюминия, являются бипористыми. Пористая структура катализатора образована микропорами цеолита (диаметр микропор составляет 7,1 Å), в которых происходят каталитические превращения, вторичными мезопорами глобул и мезопорами оксида алюминия, обеспечивающими транспорт исходных реагентов к активным центрам и отвод продуктов каталитических превращений из зоны реакции.

Для выявления закономерностей превращения дизельных фракций на цеолитсодержащих катализаторах типа BETA использовалась проточная лабораторная установка со стационарным слоем катализатора. Анализ продуктов превращений осуществлялся на хроматографе «Кристаллюкс-4000М».

Известно, что введение цинка в структуру катализатора усиливает его льюисовскую кислотность и активность в реакции перераспределения водорода. Если проводить крекинг с достаточно малой степенью превращения сырья, можно обеспечить высокий выход продукта с улучшенными низкотемпературными свойствами без применения водородсодержащего газа. Такой вариант процесса правомерно назвать безводородной каталитической депарафинизацией.

Процесс безводородной депарафинизации дизельной фракции изучали в присутствии образцов 5 % ZnBETA-42, 5 % ZnBETA-88 и 5 % ZnBETA-140. Нанесение 5 % масс. цинка существенно усиливает льюисовскую кислотность цеолитсодержащих катализаторов и при этом не приводит к уменьшению их удельной поверхности, что, несомненно, повлияло бы на общую активность. Опыты проводили при температурах 250–400 °C и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹.

Полученные данные показывают, что определяющим параметром процесса безводородной каталитической депарафинизации является температура, с ростом которой увеличивается конверсия н-алканов, причем опережающими темпами крекируются наиболее высокомолекулярные углеводороды $C_{19} - C_{25}$. Суммарный выход н-алканов $C_{10} - C_{25}$ и выход дизельной фракции с увеличением температуры снижаются практически параллельно. В результате в продуктовой дизельной фракции содержание н-алканов $C_{10} - C_{25}$ почти не изменяется, соответственно, на высоком уровне остается цетановое число.

Влияние мольного отношения Si/Al в цеолитах типа BETA на результаты процесса более сложное. Наибольшую общую активность в реакции крекинга, оцениваемую по суммарному выходу легких углеводородов (газ + бензиновая фракция) проявил образец 5 % ZnBETA-88. Высокомолекулярные парафины $C_{19} - C_{25}$ интенсивнее подвергались крекингу на катализаторе 5 % ZnBETA-42, т. е. этот образец оказался более селективным в целевой реакции депарафинизации. При температуре 350 °C выход дизельной фракции с температурой застывания –5 °C составляет 72,64 % масс., содержание в ней н-алканов $C_{19} - C_{25}$ снижается по сравнению с сырьем более чем в 3 раза – с 24,40 до 7,67 % масс. Это гарантирует обеспечение необходимых низкотемпературных свойств товарного дизельного топлива при смешении с легкой дизельной фракцией 180–280 °C.

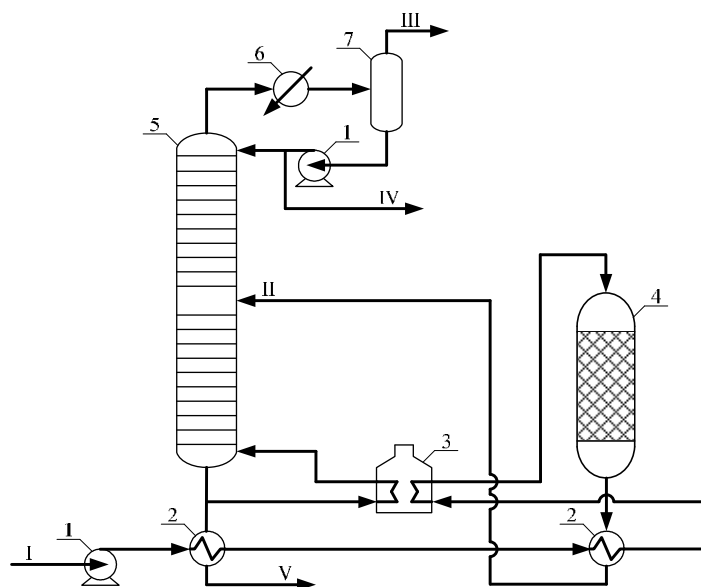
Результаты депарафинизации дизельной фракции на образце 5 % ZnBETA-42 представлены в таблице 3.

Таблица 3

Выход продуктов превращения на катализаторе 5 % ZnBETA-42

Показатели	Температура реакции, °C			
	250	300	350	400
Выход газа до C_4 , % масс.	1,00	1,60	2,00	6,35
Выход кокса, % масс.	0,16	0,19	0,24	0,52
Выход бензиновой фракции $C_5 - C_9$, % масс.	1,08	12,56	25,12	43,96
Выход дизельной фракции $C_{10} - C_{25}$, % масс.	97,76	85,65	72,64	49,17
в том числе Σ н-парафинов $C_{10} - C_{25}$	74,87	65,44	55,96	32,58
их содержание в дизельной фракции	76,59	76,40	77,04	66,26
Σ н-парафинов $C_{19} - C_{25}$	21,04	11,60	5,57	1,87
их содержание в дизельной фракции	21,52	13,54	7,67	3,80
температура застывания фракции, °C	12	2	–5	–9
цетановое число	59	60	61	60

Рекомендуемая для малотоннажного нефтеперерабатывающего завода технологическая схема установки каталитической депарафинизации дизельной фракции 280–350 °C приведена на рисунке.



I – сырая дизельная фракция;
 II – продукты реакции; III – углеводородный газ; IV – бензиновая фракция; V – депарафинизат на компаундирование; 1 – насосы; 2 – теплообменники; 3 – трубчатая печь; 4 – реакторный блок; 5 – ректификационная колонна; 6 – конденсатор-холодильник; 7 – рефлюксная емкость

Рис. Принципиальная технологическая схема установки безводородной каталитической депарафинизации дизельной фракции 280–350 °C

В таблице 4 приведен примерный материальный баланс установки безводородной каталитической депарафинизации дизельной фракции 280–350 °С ставропольско-дагестанской нефтесмеси мощностью по сырью 168 000 т в год.

Таблица 4

Материальный баланс установки каталитической депарафинизации
дизельной фракции 280–350 °С

Наименование продукта	Выход при переработке	
	% масс.	т/год
Углеводородный газ	2,0	3400
Бензиновая фракция C ₅ – C ₉ на изомеризацию	25,0	42000
Депарафинированная дизельная фракция	72,4	121600
Кокс + потери	0,6	1000
Итого:	100,0	168000

Основным товарным продуктом малого НПЗ мощностью 1 млн т/год после смешения продукта депарафинизации с прямогонной фракцией 180 – 280 °С будет дизельное топливо для умеренной климатической зоны в количестве 295 тыс. т/год.

Литература

1. Энглин Б. А. Применение жидких топлив при низких температурах. М.: Химия, 1980. 208 с.
2. US Pat. 4419220, C10G 45/64. Catalytic dewaxing process / R. B. LaPierre, R. D. Partridge, N. Y. Chen, et al. Filed Date: 18.05.1982; Issue Date: 06.12.1983.
3. US Pat. 4911823, C10G 11/0. Catalytic cracking of paraffinic feedstocks with zeolite Beta / N. Y. Chen, T. F. Degnan, C. R. Kennedy. Filed Date: 12.05.1989; Issue Date: 27.03.1990.
4. Овчарова А. С., Савенкова И. В., Овчаров С. Н. Обеспечение низкотемпературных свойств дизельных фракций путем безводородной каталитической депарафинизации // Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону. Материалы XV региональной научно-технической конференции. Т. 1. Ставрополь: СевКавГТУ, 2011. С. 136–138.

УДК 528.88

Погорелов Анатолий Валерьевич*, Липилин Дмитрий Александрович*

*Кубанский государственный университет

О ДЕШИФРИРОВАНИИ ОБЪЕКТОВ ЗЕМЛЕПОЛЬЗОВАНИЯ ПО КОСМИЧЕСКИМ СНИМКАМ НА ТЕРРИТОРИИ КРАСНОДАРСКОГО КРАЯ

В статье представлены некоторые результаты распознавания земель разного хозяйственного назначения на территории Краснодарского края по данным спутниковых снимков Landsat 5. При дешифрировании применена европейская номенклатура земель CORINE. Выполнена оценка достоверности классификации земель по спутниковым снимкам разными методами.

Ключевые слова: землепользование, спутниковый снимок, дешифрирование, классификация земель, Краснодарский край.

Pogorelov Anatoly Valerievich*, Lipilin Dmitry Alexandrovich*

*Kuban State University

INTERPRETATION OBJECTS OF LAND USE ON SPACE IMAGES IN THE KRASNODAR REGION

Some results of the identification of various agricultural lands in Krasnodar region are presented. The results were based on Landsat 5 satellite pictures and CORINE European land nomenclature. Appraisal of the land classification was made with using different methods.

Key words: land use, satellite imagery, interpretation, classification of land, Krasnodar region.

Проблема сохранения земельных ресурсов, включая сельскохозяйственные угодья, тесным образом увязывается с мониторингом состояния земель и процессом землепользования. Мировой опыт показывает, что для эффективного управления земельными ресурсами, следовательно, и для сохране-